

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS E APLICAÇÃO NO  
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE  
POLIPROPILENO**

**André Wesley Barbosa Rodrigues**

**Campina Grande  
Junho/2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS E APLICAÇÃO NO  
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE  
POLIPROPILENO**

**André Wesley Barbosa Rodrigues**

Tese apresentada ao programa de pós-  
graduação em Engenharia de Processos  
como requisito à obtenção do título de  
DOUTOR EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS

Orientadores: Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo  
Dra. Edcleide Maria Araújo

Campina Grande  
Junho/2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R696o

2009

Rodrigues, André Wesley Barbosa.

Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno /André Wesley Barbosa Rodrigues. — Campina Grande, 2009.

143f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientador: Prof. Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo.

1. Organofilização. 2. Nanocompósitos. 3. Processamento. 4. Tensoativo. 5. Polipropileno. I. Título.

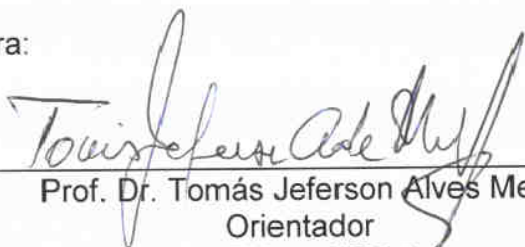
CDU – 666.322(043)

ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS E APLICAÇÃO NO  
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE  
POLIPROPILENO

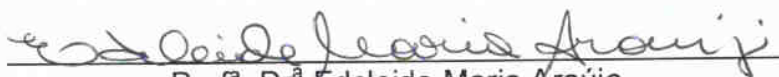
André Wesley Barbosa Rodrigues

Tese aprovada com distinção em 4 de junho de 2009, pela banca examinadora  
constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves Melo  
Orientador  
UAEMa – UFCG



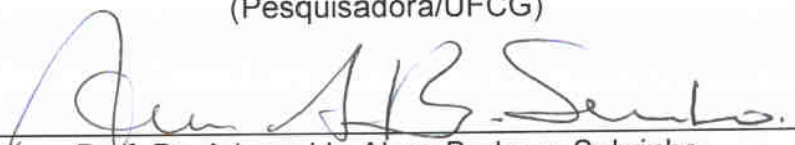
Profª. Drª Edcleide Maria Araújo  
Orientadora  
UAEMa – UFCG



Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira  
Examinador Interno  
UAEMa – UFCG



Drª. Lizabetha Fernanda Araújo Campos  
Examinador Externo  
(Pesquisadora/UFCG)



Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho  
Examinador Externo  
UAEMa – UFCG



Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito  
Examinador Externo  
DEMat – UFRN

***DEDICATÓRIA***

A minha esposa Maria Isabel Brasileiro, por sua compreensão e ao meu filho André Wesley B. Rodrigues Filho, pelo apoio em todos os momentos desta importante etapa em minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me conceder o dom da vida e sabedoria.

Aos Professores Tomás Jéferson Alves de Melo e Edcleide Maria Araújo pelas orientações, conhecimentos transmitidos, incentivo, apoio e paciência.

Aos meus pais Gilvan Rodrigues Limão e Enaura Barbosa Rodrigues pelo incentivo durante a minha formação.

À minha esposa Maria Isabel Brasileiro Rodrigues e meu filho André Wesley Barbosa Rodrigues Filho, pelo incentivo e paciência durante toda minha vida profissional.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processo pelos conhecimentos transmitidos ao longo do curso.

Aos amigos, Heber Jr., Pankaj, Renata Barbosa, Renê, Michele Andrade, Bruna, Mirelle, Isabelle, Katianara, Akidauana e Rodolfo.

Ao Dr. Marcelo Ueki, Dr. Zora e MSc. Josiane do SENAI – CIMATEC (Salvador – BA) pela colaboração no processamento dos nanocompósitos.

Ao Prof. Dr. Edson Ito (DEMat-UFRN) pela colaboração na realização da microscopia eletrônica de transmissão.

Aos professores Gelmires e Heber pela utilização dos equipamentos do Laboratório de Reciclagem.

A coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processo, em particular ao Prof. Flávio e à secretária Fátima, pelas condições oferecidas para que esta tese fosse concluída.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## PUBLICAÇÕES

RODRIGUES, Andre Wesley Barbosa ; AGRAWAL, Pankaj ; Gurjão, K.O ; ARAUJO, E.m. ; MELO, T. J. A. Effect of the Matrix Viscosity on the Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Brazilian Organoclay Nanocomposites. In: TMS 2009 - The Minerals, Metals & Materials Society, 2009, San Francisco. Effect of the Matrix Viscosity on the Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Brazilian Organoclay Nanocomposites, 2009. v. 1. p. 535-538.

RODRIGUES, Andre Wesley Barbosa ; AGRAWAL, Pankaj ; ARAUJO, Edcleide Maria ; MELO, T. J. A. . Effect of the Processing Conditions an the Clay Type on the Morphology and Mechanical Properties Polypropylene / Brazilian Organoclay Nanocomposites. In: PPS - American Regional Meeting, 2008, 2008, Charleston. PPS - American Regional Meeting, 2008, 2008. v. 1. p. 1-2.

RODRIGUES, Andre Wesley Barbosa ; Gurjão, K.O ; ARAUJO, Edcleide M ; MELO, T. J. A. Estudo de Diferentes Tensoativos na Organofilização de uma Bentonita Nacional e Aplicação como Carga Nanométrica em Polipropileno. In: 18 Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. 18 Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008. v. 1. p.1.

RODRIGUES, Andre Wesley Barbosa ; ARAUJO, Edcleide Maria ; MELO, T.J.A. Development of PP/Brazil Clay Nanocomposite. In: Ismanam 2008 Buenos Aires. Ismanam 2008, v. 1. p. 1-1.

RODRIGUES, Andre Wesley Barbosa ; Gurjão, K.O ; ARAUJO, Edcleide Maria ; MELO, T.j.a. . Efeito do Peso Molecular e Condições de Processamento na Obtenção de Nanocompósitos PP/Bentonita Nacional.. In: 18 Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. 18 Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008. v. 1. p. 1-1.

## **MENSAGEM**

### **DURANTE ESTE TRABALHO...**

As dificuldades não foram poucas...

Os desafios foram muitos...

Os obstáculos, muitas vezes, pareciam intransponíveis.

Muitas vezes me senti só, e, assim, o estive...

O desânimo quis contagiar, porém, a garra e a tenacidade foram mais fortes, sobrepondo esse sentimento, fazendo-me seguir a caminhada, apesar da sinuosidade do caminho.

Agora, ao olhar para trás, a sensação do dever cumprido se faz presente e posso constatar que as noites de sono perdidas, as viagens e visitas realizadas; o cansaço dos encontros, os longos tempos de leitura, digitação, discussão; a ansiedade em querer fazer e a angústia de muitas vezes não o conseguir, por problemas estruturais; não foram em vão.

Aqui estou, como sobrevivente de uma longa batalha, porém, muito mais forte e hábil, com coragem suficiente para mudar a minha postura, apesar de todos os percalços...

Como dizia *Antoine Saint Exupéry* em sua obra prima “*O Pequeno Príncipe*”:

“Foi o tempo que perdeste com a tua rosa, que fez a tua rosa tão importante.”



## RESUMO

Neste trabalho, nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica e polipropileno/compatibilizante/bentonita organofílica foram preparados pelo método de intercalação por fusão, empregando-se uma extrusora rosca dupla co-rotacional modular e uma extrusora rosca dupla contra rotacional acoplada a um reômetro de torque Haake. Inicialmente, as argilas bentonitas Brasgel PA e Cloisite Na<sup>+</sup> foram organofilizadas com os tensoativos iônicos e não iônico visando obter argilas organofílicas. As argilas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de laser, espectroscopia de infravermelho. Os resultados de FTIR e DRX mostraram que os tensoativos iônicos e não iônico foram incorporados à argila confirmando a organofilização. Numa etapa posterior deste trabalho, as argilas bentonitas organofílicas foram incorporadas ao PP H103 e PP H503 e ao sistema PP/argila organofílica/PP-g-MA. A formação dos nanocompósitos bem como as propriedades das misturas PP/argila organofílica e PP/argila organofílica/PP-g-MA foram verificadas por DRX, MO, MEV, MET, TG, HDT, teste de inflamabilidade e propriedades mecânicas (tração e impacto). Através das análises de DRX, MO, MEV, MET e do método utilizado e das condições de processamento podendo-se concluir, pelos resultados obtidos, que foi possível desenvolver nanocompósitos com uma estrutura mista (aglomerados, tactóides, e partículas esfoliadas) com predominância de uma estrutura intercalada. As condições de processamento, (tipo de rosca, taxa de alimentação e velocidade) viscosidade da matriz, concentração e tipo de argila bentonita e concentração de PP-g-MA apresentaram pouca influencia na obtenção de nanocompósitos e nas propriedades em geral.

**Palavras – Chave:** Nanocompósitos, processamento, tensoativo, polipropileno.

## ABSTRACT

In this work, polypropylene-bentonite and polypropylene-compatible-bentonite nanocomposites were prepared by melt intercalation method using a modular co-rotational twin screw extruder and a counter rotating twin screw extruder attached to a HAKE torque rheometer. Initially, Brasgel PA and Cloisite Na<sup>+</sup> bentonitic clays were organophilized with ionic and non-ionic surfactants with the aim of obtaining organophilic clays. The clays were characterized by X-Ray Fluorescence (XRF), laser diffraction and Infrared Spectroscopy (FTIR). FTIR and DRX results showed that the ionic and non-ionic surfactants were incorporated into the clay, confirming the organophilization. Subsequently, the organophilic bentonitic clays were incorporated into PP H103, PP H503 and PP/PP-g-MA. Nanocomposites formation as well as the properties of PP/organophilic clay and PP/organophilic clay/PP-g-MA mixtures were verified by DRX, Optical Microscopy (OP), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetry (TG), Heat Distortion Temperature (HDT), flammability test and tensile and impact strength tests. From the results obtained through XRD, OM, MEV, MET analyses, the method used and the processing conditions, it may be concluded that it is possible to develop nanocomposites with mixed structure (agglomerates, tactoids and exfoliated particles) with predominance of an intercalated structure. The processing conditions (screw type, feeding rate and screw speed), matrix viscosity, concentration and type of the bentonite clay and PP-g-MA concentration had little effect on the nanocomposite obtention and on its properties, in general.

**Key words** – Organophilization; nanocomposites; processing; surfactants; Polypropylene

## SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

AA – Polipropileno enxertado com ácido acrílico  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
ATD - Análise térmica diferencial  
CTC - Capacidade de troca de cátions  
CTGás - Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás  
 $d_{001}$  - Distância interplanar basal  
DMTA- Análise Térmica Dinâmica -Mecânica  
DRX - Difração de raios-X  
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial  
EVA – Copolímero de etileno e acetato de vinila  
EVOH - Copolímero de etileno e álcool vinílico  
FTIR - Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier  
HDT – Temperatura de deflexão térmica  
FRX – Fluorescência de raios - X  
KBr - Brometo de potássio  
MA – polipropileno enxertada com anidrido maleico  
MET - Microscopia eletrônica de transmissão  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
MMT - Argila bentonita não modificada  
OMMT – Argila organofílica  
ORG – argila organofílica  
Brasgel PA – argila bentonita sódica aditivada  
Brasgel ORG WB – Argila Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB  
Brasgel ORG HY – Argila Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen HY  
Brasgel Imidazolina – Argila Brasgel PA organofílica com o tensoativo Imidazolina  
Cloisite Na<sup>+</sup> - Sódica natural

Cloisite Imidazolina - Argila Cloisite Na<sup>+</sup> organofílica com o tensoativo Imidazolina

PA6 – Poliamida 6

PP- Polipropileno

PP-g-AA – Polipropileno grafitizado com ácido acrílico

PP-g-MA - Polipropileno grafitizado com anidrido maleico

PP/ORG – sistema: Polipropileno/ argila bentonita organofílica

PP/PP-g-AA/ORG – sistema: Polipropileno / Polipropileno grafitizado com ácido acrílico/ argila bentonita organofílica

PP/PP-g-MA/ORG – sistema: Polipropileno / Polipropileno grafitizado com anidrido maleico / argila bentonita organofílica

PR - Perda ao rubro

RI - Resíduo insolúvel

T<sub>m</sub> – temperatura de fusão cristalina

T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização

X<sub>c</sub> – Grau de cristalinidade

UL-94 HB – Normalização da Underwrites Laboratories/horizontal

## LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1	Configuração das roscas 1 e 2 utilizadas na mistura dos polímeros com as argilas..... 43
Tabela 3.2	Tipo de elementos utilizados na configuração das roscas 1 e 2..... 44
Tabela 4.1	Composição química da Brasgel PA e Cloisite® Na <sup>+</sup> ..... 53
Tabela 4.2	Distância Interplanar basal d <sub>001</sub> das amostras de argilas.. 56
Tabela 4.3	Distância interplanar basal da argila Brasgel ORG WB incorporada as matrizes poliméricas PP H103 e H503..... 64
Tabela 4.4	Distância interplanar basal da argila Brasgel ORG HY incorporada as matrizes poliméricas PP H103 e H503..... 65
Tabela 4.5	Distância interplanar basal da argila Brasgel ORG Imidazolina incorporada ao PP H503..... 69
Tabela 4.6	Distância interplanar basal da argila Cloisite ORG imidazolina incorporada ao PP H503..... 70
Tabela 4.7	Valores da temperatura correspondente à máxima taxa de degradação, obtidos das curvas de TG dos sistemas preparados com argila Brasgel ORG WB..... 83
Tabela 4.8	Valores da temperatura correspondente à máxima taxa de degradação, obtidos das curvas de TG dos sistemas preparados com argila Brasgel ORG HY..... 86
Tabela 4.9	Valores da temperatura correspondente à máxima taxa de degradação, obtidos das curvas de TG dos sistemas preparados com argila Brasgel PA e Cloisite com imidazolina..... 87
Tabela 4.10	Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H103 e H503 com 1 e 3% de argila organofílica WB, 12 e 6 Kg/h de taxa de alimentação e configuração de rosca 1 e 2.... 90
Tabela 4.11	Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H503

	com 3% de argila Brasgel PA e Cloisite organofílica Imidazolina, de 0 a 20 % de anidrido maleico.....	92
Tabela 4.12	Velocidade de queima (mm/min.) do PP H103 e dos sistemas com Brasgel ORG WB em diferentes condições de processamento.....	94
Tabela 4.13	Velocidade de queima (mm/min.) do PP H503 e dos sistemas com Brasgel ORG WB em diferentes condições de processamento.....	94
Tabela 4.14	Velocidade de queima (mm/min.) do PP H103 e dos sistemas com ORG HY.....	96
Tabela 4.15	Velocidade de queima (mm/min.) do PP H503 e dos sistemas com ORG HY.....	96
Tabela 4.16	Velocidade de queima (mm/min.) do PPH503 e dos sistemas com Brasgel PA e Cloisite ORG imidazolina.....	99
Tabela 4.17	Valores das propriedades por meio do ensaio de tração e impacto para os sistemas com PP H103 e argila organofílica WB.....	102
Tabela 4.18	Valores das propriedades por meio do ensaio de tração e impacto dos sistemas com PP H503 e argila organofílica WB.....	108
Tabela 4.19	Valores das propriedades por meio do ensaio de tração e impacto dos sistemas com PP H103 e argila organofílica HY.....	119
Tabela 4.20	Resultados dos ensaios de tração e impacto dos sistemas preparados argila organofílica com imidazolina.....	119

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.....	7
Figura 2.2 Esquema de troca de cátions em argila.....	11
Figura 2.3 Processo de obtenção de nanocompósitos por polimerização in situ.....	21
Figura 2.4 Processo de obtenção de nanocompósito por solução.....	21
Figura 2.5 Processo de obtenção de nanocompósito por fusão.....	22
Figura 2.6 Diagrama esquemático de possíveis estruturas formadas de nanocompósitos (polímero e argila).....	23
Figura 3.1 Estrutura molecular do Praepagen WB®.....	37
Figura 3.2 Estrutura molecular do Praepagen HY®.....	37
Figura 3.3 Estrutura molecular da Imidazolina.....	38
Figura 3.4 Estrutura molecular do PP-g-MA.....	38
Figura 3.5 Fluxograma do processo de organofilização	39
Figura 3.6 Fluxograma das misturas PP H103 e H503 com argila Brasgel PA organofilizada com os tensoativos iônicos Praepagem WB e Praepagem HY	41
Figura 3.7 Rosca 1 (R1) com os elementos utilizados na sua confecção.....	42
Figura 3.8 Rosca 2 (R2) com os elementos utilizados na sua confecção.....	42
Figura 3.9 Fluxograma das misturas do PP H503 com as argilas Brasgel PA e Cloisite sódicas organofilizadas com o tensoativo não iônico Imidazolina	45
Figura 4.1 Espectros no Infravermelho das argilas Brasgel PA: Sódica, organofílica WB, HY e Imidazolina e Cloisite® Na <sup>+</sup> e Cloisite modificada com Imidazolina.....	54
Figura 4.2 Difratoograma de raios-X das argilas: Brasgel PA sódica, Brasgel ORG WB, Brasgel ORG HY, Brasgel imidazolina,	

	Cloisite Na <sup>+</sup> e Cloisite imidazolina.....	55
Figura 4.3	Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquilamínica do quaternário de amônio (“quat”) sobre o valor da reflexão basal da montmorilonita organofílica.....	56
Figura 4.4	Curvas termogravimétricas dos tensoativos Praepagen WB, Praepagen HY e imidazolina em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.....	58
Figura 4.5	Curvas termogravimétricas da argila Brasgel PA, Brasgel PA com os tensoativos iônicos Praepagen WB, Praepagen HY em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.....	60
Figura 4.6	Curvas termogravimétricas da argila Brasgel PA, Brasgel PA com o tensoativo não iônico imidazolina, Cloisite Na <sup>+</sup> e Cloisite com o tensoativo não iônico imidazolina em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.....	60
Figura 4.7	Difratograma do PP H103 e H503 com 1% e 3% de argila organofílica WB, e velocidade da rosca de 100 e 300 rpm.....	62
Figura 4.8	Difratograma do PP H503 com 1 e 3% de argila organofílica WB, taxa de alimentação de 6 e 12 kg/h com as rosca1 e 2.	63
Figura 4.9	Difratograma do PP H103 com 1 e 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 6 e 12 kg/h com a rosca 1 e 2...	63
Figura 4.10	Difratograma do PP H103 e PP H503 com 1% e de argila organofílica HY, taxa de alimentação de 12 Kg/h, para a rosca 2 com velocidades de 100 e 300 rpm.....	67
Figura 4.11	Difratograma do PP H503 com 3% e de argila Brasgel PA organofílica com Imidazolina, extrusora dupla rosca contra-rotacional com velocidade de 60 rpm.....	69
Figura 4.12	Difratograma do PP H503 com 3% e de argila Cloisite ORG Imidazolina, extrusora dupla rosca contra-rotacional com velocidade de 60 rpm.....	71
Figura 4.13	Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para	



	a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.....	72
Figura 4.14	Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 6 kg/h, para a rosca 1 com velocidade de 100 rpm.....	73
Figura 4.15	Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 300 rpm.....	73
Figura 4.16	Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG HY, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.....	74
Figura 4.17	Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG HY, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 300 rpm.....	74
Figura 4.18	Fotomicrografias óptica das misturas de PP H503 com Brasgel PA (a) e Cloisite (b) organofílica com o tensoativo não iônico imidazolina.....	75
Figura 4.19	Fotomicrografias óptica das misturas de PP H503 com Brasgel PA (a) e Cloisite (b) organofílica com o tensoativo não iônico imidazolina com 10% de PP-g-MA.....	75
Figura 4.20	Fotomicrografias óptica das misturas de PP H503 com Brasgel PA (a) e Cloisite (b) organofílica com o tensoativo não iônico Imidazolina com 10% de PP-g-MA.....	76
Figura 4.21	Fotomicrografias de MEV do PP H503 (a) e (b) com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 300 rpm.....	77
Figura 4.22	Fotomicrografia de MET do PP H103 com 3% e de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 1 com velocidades de 100 rpm.....	79
Figura 4.23	Fotomicrografia de MET do PP H503 com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12Kg/h, para a rosca 1 com velocidade de 100 rpm.....	79

Figura 4.24	Fotomicrografia de MET do PP H503 com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12Kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.....	80
Figura 4.25	Fotomicrografia de MET do PP H503 com 1% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12Kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.....	80
Figura 4.26	Fotomicrografia de MET do PP 1503 com 1% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.....	80
Figura 4.27	Representação esquemática da morfologia mista dos nanocompósitos obtidos.....	81
Figura 4.28	Curvas termogravimétricas dos sistemas com Brasgel ORG WB com PP H103 (a) e H503 (b) em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.....	84
Figura 4.29	Curvas termogravimétricas dos sistemas com Brasgel ORG HY com PP H103 (a) e H503 (b) em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.....	86
Figura 4.30	Curvas termogravimétricas dos sistemas com PP H503, PP-g-MA e Argila organofílica Brasgel PA (a) e Cloisite (b) com o tensoativo imidazolina em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.....	88
Figura 4.31	Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H103 com 1 e 3% de argila organofílica WB, 12 e 6 Kg/h de taxa de alimentação e configuração de rosca 1 e 2.....	90
Figura 4.32	Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H503 com 1 e 3% de argila organofílica WB, 12 e 6 Kg/h de taxa de alimentação e configuração de rosca 1 e 2.....	91
Figura 4.33	Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H503 com 3% de argila Brasgel organofílica imidazolina, de 0 a 20 % de anidrido maleico.....	92
Figura 4.34	Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H503 com 3% de argila Cloisite organofílica imidazolina, de 0 a 20 % de anidrido maleico.....	93

Figura 4.35	Velocidade de queima (mm/min.) do PPH103 e PP H503 dos sistemas com ORG WB.....	95
Figura 4.36	Velocidade de queima (mm/min.) do PPH503 e dos sistemas com ORG HY.....	97
Figura 4.37	Velocidade de queima (mm/min.) do PPH503 e dos sistemas com Brasgel PA e Cloisite ORG Imidazolina.....	100
Figura 4.38	Módulo de elasticidade do PP H103 com 1 (a) e 3% (b) de argila organofílica WB.....	103
Figura 4.39	Resistência a tração dos sistemas com PP H103 com 1 e 3% de argila organofílica WB.....	104
Figura 4.40	Alongamento final dos sistemas com PP H103 com 1 e 3% argila organofílica WB.....	105
Figura 4.41	Resistência ao impacto dos sistemas PP H103 com 1 e 3% argila organofílica WB.....	106
Figura 4.42	Módulo de elasticidade dos sistemas com PP H503 e argila organofílica WB.....	109
Figura 4.43	Alongamento final dos sistemas com PP H503 e argila organofílica WB.....	111
Figura 4.44	Resistência a tração dos sistemas com PP H503 e argila organofílica WB.....	111
Figura 4.45	Resistência ao impacto dos sistemas com PP H503 e argila organofílica WB.....	112
Figura 4.46	Módulo de elasticidade dos sistemas PP H103 e PP H503 com 1% argila organofílica HY.....	114
Figura 4.47	Resistência a tração dos sistemas PP H103 e PP H503 com 1% argila organofílica HY.....	115
Figura 4.48	Percentagem de alongamento dos sistemas PP H103 e PP H503 com 1% argila organofílica HY.....	116
Figura 4.49	Resistência ao impacto dos sistemas PP H103 e PP H503 com 1% argila organofílica HY.....	117
Figura 4.50	Módulo de elasticidade dos sistemas PP H503 com 3% argila Brasgel PA e Cloisite imidazolina.....	120
Figura 4.51	Resistência a tração dos sistemas PP H503 com 3% argila	

	Brasgel PA e Cloisite imidazolina.....	121
Figura 4.52	Alongamento final dos sistemas PP H503 com 3% argila Brasgel PA e Cloisite imidazolina.....	122
Figura 4.53	Resistência ao impacto dos sistemas PP H503 com 3% argila Brasgel PA e Cloisite imidazolina.....	123

## SUMÁRIO

	Pag.
1 Introdução.....	1
1.1 Objetivo.....	5
2 Fundamentação teórica.....	6
2.1 Argilas.....	6
2.1.1 Argilas bentoníticas.....	6
2.1.1.1 Classificação das bentonitas.....	8
2.1.1.2 Bentonitas no Brasil.....	9
2.1.1.3 Síntese das bentonitas organofílicas.....	10
2.2 Tensoativos.....	14
2.2.1 Estabilidade térmica dos tensoativos.....	15
2.3 Técnicas de caracterização de argilas organofílicas.....	17
2.4 Nanocompósitos poliméricos.....	19
2.4.1 Métodos de preparação dos nanocompósitos poliméricos.....	19
2.4.2 Tipos de nanocompósitos.....	22
2.4.3 Propriedades dos nanocompósitos poliméricos.....	23
2.4.4 Técnicas para caracterização de nanocompósitos poliméricos.....	25
2.4.5 Nanocompósitos de Polipropileno/argila (PP/argila).....	26
3 Metodologia.....	36
3.1 Materiais.....	36
3.2 Métodos.....	39
3.2.1 Tratamento da argila com os tensoativos.....	39
3.2.2 Preparação de concentrado em misturador fechado.....	40
3.2.3 Preparação das misturas de PP (H103 e H503) com argila nacional Brasgel PA organofílica com os tensoativos iônicos (Praepagen WB e HY) com extrusora dupla-roscas co-rotacional modular.....	40
3.2.4 Preparação das misturas de PP H503 com a argila nacional Brasgel PA e argila importada Cloisite® Na <sup>+</sup> organofílica com o tensoativo não-iônico (Imidazolina) com extrusora dupla-roscas contra-rotacional.....	44
3.2.5 Moldagem dos corpos de prova por Injeção.....	45

3.2.6	Caracterização das argilas sem modificação e após modificação (organofilização).....	46
3.2.6.1	Composição química por fluorescência de raios X (EDX).....	46
3.2.6.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	47
3.2.6.3	Difração de raios-X (DRX).....	47
3.2.6.4	Termogravimetria (TG).....	47
3.2.7	Caracterizações das misturas de polipropileno com as argilas bentoníticas organofílica.....	47
3.2.7.1	Difração de raios-X (DRX).....	48
3.2.7.2	Microscopia óptica.....	48
3.2.7.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
3.2.7.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	49
3.2.7.5	Análise termogravimétrica (TG).....	49
3.2.7.6	Temperatura de deflexão térmica – HDT.....	49
3.2.7.7	Teste de inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.....	50
3.2.7.8	Caracterização mecânica.....	51
3.2.7.8.1	Ensaio de tração.....	51
3.2.7.8.2	Ensaio de impacto.....	51
4	Resultados e Discussão.....	52
4.1	Caracterizações das argilas bentonitas.....	52
4.1.1	Composição química por fluorescência de raios X.....	52
4.1.2	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	53
4.1.3	Difração de raios X (DRX).....	54
4.1.4	Análise termogravimétrica (TG).....	57
4.1.4.1	Análise termogravimétrica dos tensoativos iônicos e não iônico.....	57
4.1.4.2	Análise termogravimétrica das argilas organofílicas com os tensoativos iônicos e não iônico.....	58
4.2	Caracterização e propriedades das misturas PP/bentonita organofílica.....	61
4.2.1	Difração de Raios – X (DRX).....	61
4.2.1.1	Misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB.....	61
4.2.1.2	Misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen HY.....	65

4.2.1.3	Misturas de PP H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo não iônico imidazolina.....	67
4.2.1.4	Misturas de PP H503 com Cloisite organofílica com o tensoativo não iônico imidazolina.....	69
4.2.2	Microscopia óptica.....	72
4.2.2.1	Microscopia óptica das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB.....	72
4.2.2.2	Microscopia óptica das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen HY.....	73
4.2.2.3	Microscopia óptica das misturas de PP H503 com Brasgel PA e Cloisite organofílica com o tensoativo não iônico imidazolina.....	74
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76
4.2.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	78
4.2.4.1	Microscopia eletrônica das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB.....	78
4.2.4.1.1	Esquema proposto da formação morfológica mista dos nanocompósitos obtidos.....	81
4.2.5	Termogravimetria (TG).....	82
4.2.5.1	Análise termogravimétrica das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB.....	82
4.2.5.2	Análise termogravimétrica das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen HY.....	85
4.2.5.3	Análise termogravimétrica das misturas de PP H503 com Brasgel PA e Cloisite organofílica com o tensoativo Imidazolina e com os vários teores de compatibilizante PP-g-MA.....	87
4.2.6	Temperatura de deflexão térmica – HDT.....	89
4.2.6.1	Temperatura de deflexão térmica (HDT) das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB.....	89
4.2.6.2	Temperatura de deflexão térmica (HDT) das misturas de H503 com Brasgel PA e Cloisite organofílica com o tensoativo Imidazolina.....	91
4.2.7	Teste de inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.....	93
4.2.7.1	Avaliação da inflamabilidade das misturas de PP H103 e H503 com	

	Brasgel PA organofílicizada com o tensoativo Praepagen WB.....	93
4.2.7.2	Avaliação da inflamabilidade das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílicizada com o tensoativo Praepagen HY.....	95
4.2.7.3	Avaliação da inflamabilidade das misturas de PP H503 com Brasgel PA e Cloisite organofílicizada com o tensoativo imidazolina.....	98
4.3	Propriedades mecânicas.....	101
4.3.1	Ensaio mecânicos de tração e impacto.....	101
4.3.1.1	Ensaio de tração e impacto das misturas de PP H103 com Brasgel PA organofílicizada com o tensoativo Praepagen WB.....	101
4.3.1.2	Ensaio de tração e impacto das misturas de PP H503 com Brasgel PA organofílicizada com o tensoativo Praepagen WB.....	107
4.3.1.3	Ensaio de tração e impacto das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílicizada com o tensoativo Praepagen HY.....	113
4.3.1.4	Ensaio de tração e impacto das misturas de PP H503 com Brasgel PA e Cloisite organofílicizada com o tensoativo Imidazolina.....	118
5	Conclusões.....	124
6	Sugestões para trabalhos futuros.....	126
7	Referências bibliográficas.....	127



## 1. Introdução

Encontramos na mitologia grega um dos registros mais antigos da existência de híbridos como seres prodigiosos e fantásticos que povoaram a imaginação dos seres humanos. O grifo, um exemplo que, aliava a força de um corpo de leão à perspicácia e capacidade de voar conferida pela cabeça e asas de uma águia, resultando num temeroso guardião do templo dos deuses. Em alusão à mitologia grega, na própria natureza existem materiais híbridos extraordinários, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, com mecanismos de "automontagem" envolvendo interações eletrostáticas, ligações de pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals. Alguns destes híbridos são nanocompósitos formados na natureza que apresentam uma arquitetura molecular e sinergias perfeitas entre os seus componentes. Exemplos típicos são o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos, e os ossos e as conchas de alguns moluscos, que apresentam propriedades mecânicas extraordinárias, (ESTEVES et. al., 2004).

Considerando a importância como materiais de engenharia, conceitualmente, os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas e, da mesma forma como constituído os compósitos tradicionais, um dos componentes atua como matriz, na qual as partículas se encontram dispersas, porém em escala nanométrica. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânico/inorgânico (cerâmico/cerâmico), inorgânico/orgânico (cerâmico/polimérico) ou ainda metálico/inorgânico (metálico/cerâmico) e orgânico/orgânico (polimérico/polimérico), (PELEGRINE et al., 2005; SILVA et al., 2008; PAIVA et al., 2008).

Dentre os materiais usados na sintetização de nanocompósitos, as argilas bentoníticas misturadas com polímeros têm recebido atenção especial devido às inúmeras vantagens em comparação com os compósitos tradicionais. Usualmente os compósitos tradicionais são compostos por um alto teor de carga inorgânica (maior que 10% em massa de caulim ou carbonato de

cálcio, talco, fibra de vidro, etc.) para alcançar melhores propriedades. Entretanto o teor elevado de carga pode alterar outras propriedades, como o aumento na densidade e a perda da tenacidade provocada pela incompatibilidade entre o polímero orgânico e a carga inorgânica e a má dispersão da carga. Além do mais, a processabilidade é dificultada pelo aumento na viscosidade, que eleva o nível de torque nos equipamentos de processo, aumentando o consumo de energia e o seu desgaste. Por outro lado, os nanocompósitos com menor quantidade de carga (< 5% em massa) apresentam um bom nível de desempenho resultante da sinergia entre os componentes numa escala nanométrica. A sinergia entre os componentes favorece as propriedades, tais como: a) temperatura de distorção térmica elevada (HDT); b) aumento na resistência mecânica (módulo e resistência à tração); c) baixa inflamabilidade; d) alta resistência química e, e) barreira contra a permeação de líquidos e gases e radiação, por exemplo, em filmes para embalagens de alimentos, medicamentos, etc. (LEBARON et al. 1999; LOPEZ et al. 2003; CASTEL et al. 2009).

Desde o trabalho pioneiro em nanocompósitos utilizando a poliamida 6 desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da Toyota no Japão, diversos polímeros vêm sendo empregados como matrizes na preparação de nanocompósitos polímero/argila. Dentre eles, o polipropileno (PP) tem sido um dos polímeros mais utilizados. Ele merece atenção por exibir uma combinação atrativa de baixo custo e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem. Contudo, este polímero por ser apolar não possui grupos em sua cadeia que possam interagir com grupos polares existentes na superfície das partículas das argilas organofílicas usadas. Por conseguinte, isto dificulta a interação e a dispersão dessas partículas no PP. Outro aspecto importante que deve ser considerado como desafio tecnológico para a síntese de nanocompósitos de PP/argila, é a não afinidade química entre as cargas inorgânicas de natureza hidrofílica e o polímero predominantemente hidrofóbico. Portanto, como desafio, a compatibilidade das cargas com a matriz polimérica pode ser melhorada por meio da modificação química superficial das partículas de argila com tensoativos iônicos ou não iônicos e, ainda, pela adição de um terceiro componente, os agentes compatibilizantes,

para aumentar a afinidade entre a argila e o polímero, (PINNAVAIA, 2000; XU et al., 2003; TIDJANI et al., 2003).

No Brasil, as pesquisas desenvolvidas em nanocompósitos poliméricos com argilas bentoníticas extraídas da região Nordeste têm merecido uma atenção especial, já que a maioria dos trabalhos usa argilas organofílicas importadas e de custo elevado. Particularmente no Estado da Paraíba, pesquisadores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), iniciaram no ano de 2002 pesquisas com argilas bentoníticas (oriundas da Paraíba) e estudos da incorporação delas em matrizes poliméricas, visando o desenvolvimento de nanocompósitos, embora anteriormente já se tenha pesquisado estas argilas para outras aplicações (FERREIRA et al., 2004; FERREIRA, 2005; BARBOSA et al., 2006; MARTINS et al., 2007; MENEZES et al., 2008; FERREIRA, 2009). Os pesquisadores da UAEMa até o presente já desenvolveram vários trabalhos, desde a modificação da bentonita com diferentes tipos de tensoativos, obtendo-se as argilas organofílicas, até a incorporação destas em diferentes matrizes poliméricas por meio da técnica de intercalação por fusão, ou seja, misturando-as com polímeros no estado fundido em equipamentos convencionais de transformação de polímeros (ANDRADE, 2003; RAMOS FILHO, 2004; BARBOSA, 2005; RODRIGUES, 2006; FARIAS, 2006; PAZ et al., 2008; LEITE et al., 2008). É importante ressaltar que todos estes trabalhos utilizaram argilas bentoníticas extraídas de minas do Estado da Paraíba, sendo algumas de uso comercial e outras não.

Portanto, as pesquisas até então desenvolvidas na UAEMa já apresentaram avanços significativos no desenvolvimento de nanocompósitos, principalmente no tratamento da superfície da argila (inorgânica) com diferentes tensoativos de modo a favorecer a compatibilidade com polímeros orgânicos. Atualmente, os resultados das pesquisas apontam nas seguintes direções: melhorar a “qualidade” da argila bentonita, ou seja, o grau de purificação, antes do processo de organofilização; melhorar a afinidade do polímero com a argila durante o processo de mistura, utilizando compatibilizantes polares, no caso de usar matrizes apolares; e utilizar processos de mistura mais eficientes, de maneira a dispersar bem a argila na matriz polimérica e atingir a escala nanométrica. Sendo assim, este trabalho de

pesquisa visa ampliar o estudo no desenvolvimento de nanocompósitos com argila bentonítica de acordo com os propósitos relatados nos objetivos.

## 1.1 Objetivo

### Objetivo Geral

Desenvolver nanocompósitos a partir de polipropileno (matriz polimérica) com argilas bentoníticas modificadas com tensoativos. Para tanto, algumas etapas foram necessárias, conforme descritas nos objetivos específicos.

### Objetivos Específicos

- organofilizar a argila bentonítica Brasgel PA comercial com dois tipos de tensoativos iônicos e um não iônico e organofilizar uma argila bentonítica Cloisite® Na<sup>+</sup> importada com tensoativo não iônico, visando-se averiguar a eficiência do método de organofilização e estabilidade térmica do tensoativo;
- usar duas matrizes poliméricas de polipropileno (PP) com índices de fluidez diferentes de modo a avaliar a influência da viscosidade da matriz;
- utilizar um compatibilizante polar do tipo polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) para favorecer a interação do polímero apolar com as camadas de argila;
- utilizar um misturador eficiente do tipo extrusora dupla-rosca co-rotacional modular, de modo a verificar a influência dos principais parâmetros de misturas, tais como: configuração de rosca, velocidade de rosca e taxa de alimentação na formação de nanocompósitos;
- verificar a influência da concentração de argila organofílica e de compatibilizante na formação e propriedades dos nanocompósitos.

## **2. Fundamentação teórica**

### **2.1 Argilas**

Argilas são materiais usados pelo homem desde os tempos antigos onde se faziam objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, estatuetas, vasos, etc. Segundo Sousa Santos (1989), argila é definida da seguinte maneira: *“argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, são as argilas formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio”*.

Modernamente, sabe-se que todas as argilas são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. A maioria dos argilominerais é subdividida em função de suas características estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações. Além dos argilominerais, as argilas podem conter acessórios, tais como: matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, cristalinos ou amorfos.

Atualmente as argilas apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, em fluidos de perfuração de petróleo, como cargas para polímeros, elastômeros, e papel e, mais recente no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos (SOUSA SANTOS, 1989; SANTOS et al., 2002).

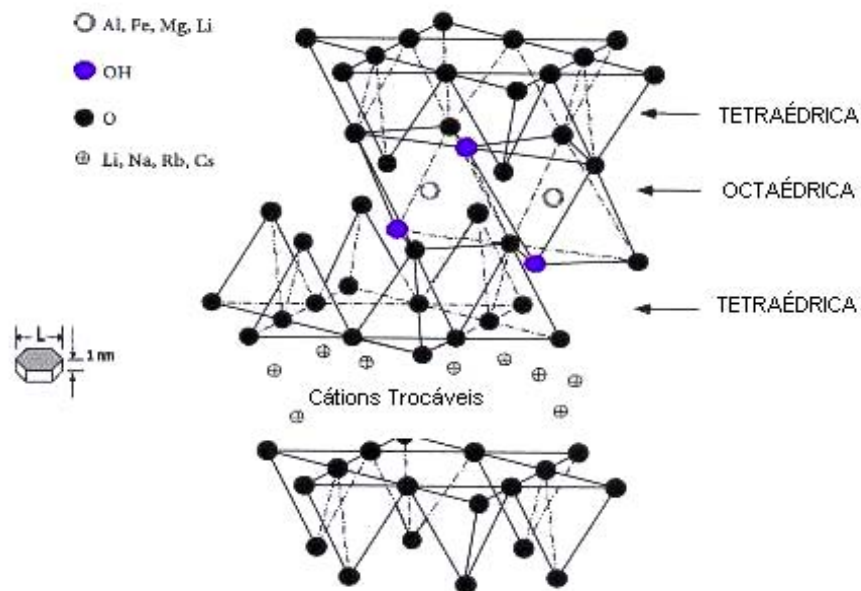
#### **2.1.1 Argilas bentoníticas**

Nesta pesquisa será utilizada uma argila bentonítica, portanto neste subitem será dada ênfase a este tipo de argila, outros tipos de argilas, suas propriedades e aplicações, poderão ser encontradas, principalmente no livro do Prof. Pérsio de Sousa Santos (1989) que descreve detalhadamente cada uma.

O grupo das argilas esmectitas é formado por argilominerais trifórmicos

2:1, ou seja, duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedros, unidos entre si por oxigênios comuns às folhas para formar uma camada (ver Figura 2.1). A distância interplanar basal (*distância entre uma camada e outra*) será função do grupo a que o argilomineral pertence. Como cada camada é uma unidade independente das outras, deve ser eletricamente neutra; nos casos em que isso não ocorre, íons são adsorvidos na superfície das camadas para manter o equilíbrio elétrico (CHOUDALAKIS & GOTSIS, 2009). De acordo com os cátions fixados nas camadas, as moléculas de água podem penetrar entre elas coordenando os cátions e atingindo distância interplanar acima de 40Å, ou até chegar a separá-las completamente, ou seja, atingir a delaminação ou esfoliação. Contribuem para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica, (SOUSA SANTOS, 1989).

As argilas bentoníticas naturais possuem com maior frequência cátions trocáveis do tipo:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A ocorrência mais comum no Brasil é de bentonitas policatiônicas. Já a montmorilonita de Wyoming (EUA) apresenta predominância do cátion sódio na sua estrutura. Na Figura 2.1 é apresentada a estrutura típica desses argilominerais.



**Figura 2.1** Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.  
Fonte: FERREIRA, 2009.

Uma das principais propriedades das bentonitas é a capacidade de troca de cátions (CTC). Os cátions trocáveis, nas bentonitas, podem estar fixados nas superfícies laterais e entre as camadas do argilomineral. Os cátions fixados nas superfícies laterais são provenientes das cargas resultantes da ruptura de ligações entre o Si - O e Al - OH e a presença dos cátions trocáveis entre as camadas é devido às substituições isomórficas nas folhas de tetraedros e octaedros. Em solução aquosa, as esmectitas (assim como os demais argilominerais) possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície (devido ao desbalanceamento de carga nas arestas das partículas) e entre as camadas (devido às substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros) sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100g, sendo geralmente superior à dos demais argilominerais que não ultrapassam 40 meq/100g. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores, (SOUSA SANTOS, 1989).

#### **2.1.1.1 Classificação das bentonitas**

Segundo Díaz et al., (1992), as bentonitas classificam-se segundo seu cátion presente em:

- homocatiônica, tendo o sódio ou cálcio como cátion preponderante, encontradas principalmente nos Estados Unidos da América (EUA);
- policatiônica, tendo a presença de ambos os cátions e outros, como é o caso da maioria das ocorrências, a exemplo da Bentonita de Boa Vista, PB, Brasil.

Essas argilas de acordo com o cátion trocável podem ser divididas ainda em:

- bentonitas que incham em presença de solvente: quando o cátion trocável predominante é o sódio; o cátion sódio se hidrata causando contínua absorção de água e aumentado à distância interplanar basal em até vinte



vezes o volume de argila seca quando imersas em água; nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions;

- bentonitas que não incham em presença de solventes: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável; neste tipo de argila, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar um aumento considerável no volume da bentonita quando imersa em água; podendo ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais, (DÍAZ, 1999).

### **2.1.1.2 Bentonitas no Brasil**

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM (2007), estimativas feitas ainda no início da década de 90, pelo “Bureau of Mines” dos Estados Unidos, mostraram que as reservas de bentonita foram avaliadas em cerca de 1,36 bilhões de toneladas; com os Estados Unidos participando com mais da metade desse total, a ex-URSS com aproximadamente 17,0%, e a América do Sul com menos de 2,0%.

No Brasil, em 2007 as reservas de bentonita chegavam a um total de aproximadamente 34 milhões de toneladas, sendo 80,0% de reservas já catalogadas. No Estado da Paraíba, precisamente nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão 62,0% das reservas nacionais e no estado de São Paulo, nos municípios de Taubaté e Tremembé, 28,0%, ficando 10,0% para os estados de Bahia, Minas Gerais e Paraná. No tocante a produção mundial, a única estatística disponível é referente aos Estados Unidos, com uma produção da ordem de 5,0 milhões de toneladas de bentonita/ano, estando o Brasil entre os principais produtores, DNPM (2007).

Em 2007, a quantidade de “bentonita ativada” no Estado da Paraíba foi equivalente a 98,7% do total produzido no Brasil, sendo a parte restante 1,3%, produzida no estado de São Paulo. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração e secagem, é realizada também a “ativação”, pela adição de carbonato de sódio transformando-se a bentonita,

naturalmente cálcica ou policatiônica em bentonita sódica. A empresa na Paraíba, Bentonit União do Nordeste (BUN) responde por 74,0%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9% e a DOLOMIL com 3,3%, da produção beneficiada nacionalmente. A Paraíba tem sido o principal estado produtor deste bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas, (DNPM, 2007).

### **2.1.1.3 Síntese das bentonitas organofílicas**

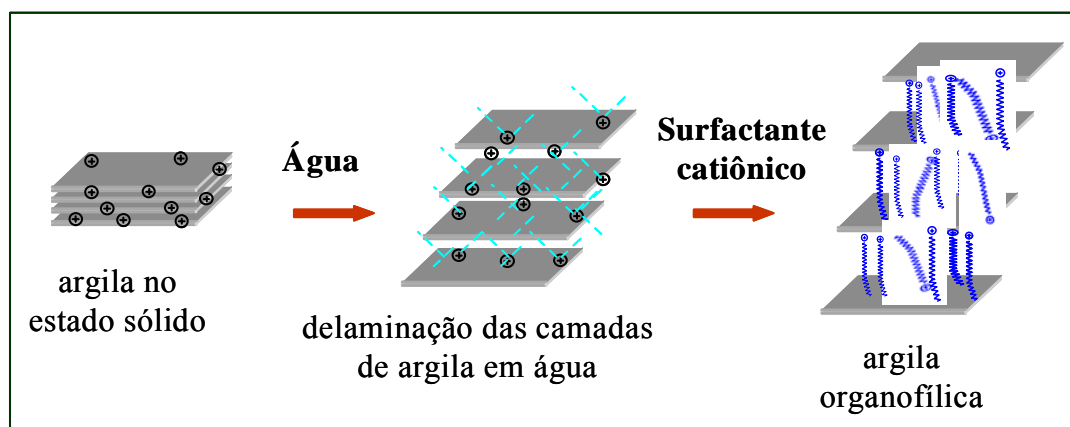
O principal foco de modificação de argilas está direcionado à ciência de materiais, pois estas argilas modificadas, conhecidas como argilas organofílicas ou organoargilas, são materiais essenciais para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, que por sua vez pertencem a um dos campos mais desenvolvidos da nanotecnologia. Na literatura científica, a argila mais utilizada nesta aplicação tem sido a bentonita, (PAIVA et al., 2008).

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, devem ser transformadas em organofílicas. Geralmente, pode-se obter a organofilização através de diversas rotas de modificação da argila. Essas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio (tensoativos), adsorção, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização (enxertia) de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como liofilização, ultra-som e plasma, (BOYD et al., 1988; JOSÉ et al., 2002).

A síntese de argilas bentoníticas organofílicas é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Essa técnica vem sendo utilizada há décadas. Por meio dela, é feita a modificação superficial da argila com a substituição dos cátions presentes nas galerias da argila, geralmente o  $\text{Na}^+$ . Estes cátions são mais facilmente trocáveis por serem monovalentes por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (tensoativos catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas

únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (KAKEGAWA & OGAWA, 2002).

A quantidade de intercalante ligado à superfície das plaquetas da argila e o aumento nos espaçamentos basais é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila, (BERGAYA & LAGALY 2001; BEALL & GOSS, 2004). A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente ou fria, adicionar o tensoativo previamente dissolvido e manter em agitação por um determinado tempo, lavar para retirar o excesso de tensoativo não intercalado, filtrar, secar, desagregar o material obtido e peneirar. As condições de processamento na síntese de argilas organofílicas, concentração do tensoativo, tempo de agitação, temperatura da água, são bastante variadas e depende do tipo de tensoativo utilizado para a organofilização. A Figura 2.2 apresenta um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions.



**Figura 2.2** - Esquema de troca de cátions em argila  
Fonte: (Pavlidou & Papaspyrides, 2008)

O termo “nanoclay” começou a ser usado com o desenvolvimento dos nanocompósitos polímero/montmorilonita. A definição de “nanoclay” é: uma argila constituída por lamelas com dimensões nanométricas que podem ser modificadas usando-se diferentes compostos químicos para obter complexos argila-composto orgânico, compatíveis sistemas orgânicos, (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). Das argilas utilizadas as que contêm os argilominerais montmorilonita, hectorita e saponita têm sido as escolhidas para as “nanoclays” até o momento. No entanto, caulinita também existe em teores significativos com dimensões nanométricas em caulins e essas frações também têm sido

usadas como “nanoclays”, (ZBIK & SMART, 2002). Recentemente, haloisita foi mencionada na literatura como sendo interessante na produção de nanocompósitos com aplicação em embalagens e nas áreas médica e farmacêutica, WAGNER et al., (2005). E a vermiculita é mencionada na literatura como sendo promissora para a produção de nanocompósitos, (DU et al., 2003).

A preferência quanto ao uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que sua eficiência de troca chegue a 100%.

Na literatura, até o presente a maioria dos trabalhos de organofilização de argila bentonítica está sendo feita com tensoativos do tipo sais quaternários de amônio. Em termos de aplicação das argilas organofílicas, a grande maioria está na área de nanocompósitos com matrizes poliméricas. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, argilas organofílicas representam 70% do volume utilizado, (MARKARIAN, 2005).

A maioria das argilas organofílicas utilizadas para nanocompósitos é importada e têm um custo elevado para o mercado nacional. As principais empresas que produzem argilas organofílicas para nanocompósitos são Southern Clay Products, Nanocor, Süd-Chemie e Laviosa, com as respectivas linhas comerciais: Cloisite®, Nanomer®, Nanofil® e Dellite®, respectivamente. Não há relatos de empresas nacionais que produzam argilas organofílicas para aplicações específicas em nanocompósitos com matrizes poliméricas.

Na obtenção de argilas organofílicas, (DÍAZ, 1999) preparou dispersões aquosas de argilas esmectíticas com 2, 4 e 5% em massa de argila aditivadas com carbonato de sódio. Estas argilas foram sintetizadas com o tensoativo do tipo sal quaternário de amônio (Arquad 2HT-75). Após a caracterização por DR-X todas as argilas organofílicas apresentaram distâncias interlamelares superiores a 30 Å. Isto indicou que a intercalação das moléculas do sal orgânico independe da concentração de argila.

Klapyta et al., (2001) prepararam suspensões em meio aquoso de esmectita e mica sintética e sais quaternários de amônio (tensoativo), em concentrações que variaram de 0,25 a 2 vezes a capacidade de troca de

cátions das argilas e a agitaram por 2 h a 60 °C. Após a etapa de agitação, deixaram a mistura em repouso por 24 h e o procedimento foi repetido. Os produtos obtidos foram lavados de 3 a 6 vezes com volumes 500 mL de água deionizada até a água de lavagem ficar livre dos íons brometo provenientes dos sais quaternários de amônio, e então as argilas foram secadas a 100 °C, moídas e caracterizadas por DR-X. Os resultados revelaram distância interplanar basal  $d_{(001)}$  de 14,1 a 21,2 Å para a esmectita e 14,4 a 23,7 Å para a mica.

Kozak & Donka, (2004) estudaram uma argila sódica modificada com o sal orgânico cloreto de alquioximetil dodecildimetil amônio. Os dados fornecidos por FTIR mostraram a presença das moléculas do sal na argila através das bandas correspondentes a estiramentos de ligações C-C em  $1468\text{ cm}^{-1}$  e C-H em  $2930\text{ cm}^{-1}$ , pertencentes ao sal orgânico. E por DR-X, verificou-se que a distância interplanar basal aumentou de 12,2 para 15,5 Å.

Akçay, (2004) organofilizou uma bentonita sódica com os sais quaternários de amônio brometo de tetradecil trimetil amônio e brometo de hexadecil trimetil amônio em quantidades equivalentes a 25, 50 e 100% da capacidade de troca de cátions da argila. A bentonita apresentou um espaçamento basal inicial 11,95 Å, e após a modificação com o brometo de tetradecil trimetil amônio, os espaçamentos basais passaram a ser 13,6 Å, 14,26 Å e 18,41 Å, e com o brometo de hexadecil trimetil amônio os espaçamentos basais foram 14,03 Å, 15,78 Å e 18,03 Å. Os valores dos espaçamentos basais observados para as amostras modificadas com ambos os sais em concentrações equivalentes a 100% da capacidade de troca de cátions da argila, apontaram que um arranjo estrutural do tipo bicamada foi formado. Para a amostra preparada com o brometo de tetradecil trimetil amônio à concentração de 25%, o arranjo estrutural formado foi do tipo monocamada, enquanto que as demais amostras apresentaram interestratificação aleatória de estruturas mono e bicamada.

## 2.2 Tensoativos

Ao adicionar os tensoativos quaternários de amônio em dispersões aquosas de bentoníticas sódicas, os cátions orgânicos do tensoativo substituem os cátions sódio da bentonita sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica com caráter hidrofóbico (LEITE et al., 2008; PAIVA et al., 2008). A parte catiônica das moléculas do tensoativo ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e, a cauda, ou seja, formada por cadeias orgânicas principalmente de grupos  $\text{CH}_2$  ligados entre si, situam-se entre as camadas do argilomineral.

A efetiva intercalação dos tensoativos quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada pela técnica de difração de raios X. Por esta técnica, observa-se o aumento da distância interplanar  $d_{001}$ , que passa de valores geralmente situados entre 12 e 16 Å (dependendo da umidade da amostra) para valores situados entre 20 e 40 Å. O valor da distância  $d_{(001)}$  vai variar com o comprimento da molécula do tensoativo (tamanho da cauda) e com o grau de inclinação que a mesma apresenta em relação ao plano *ab* do argilomineral (MENEZES et al., 2008).

Os cátions das moléculas do tensoativo diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento por materiais orgânicos. Além disso, cátions do tipo alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com matrizes poliméricas ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica em nanocompósitos argila-polímero (BARBOSA, 2006).

No caso das argilas organofílicas comerciais para nanocompósitos poliméricos, observa-se que o tipo de sal empregado na modificação da argila tem influência na afinidade com o tipo de polímero em função da sua polaridade, ou seja, polímeros mais polares requerem argilas mais polares enquanto que para polímeros apolares argilas com menor polaridade são mais adequadas. Para polímeros apolares como polipropileno e polietileno, as argilas são geralmente modificadas com diestearil dimetil amônio enquanto que para polímeros polares como a poliamida ou o poli(tereftalato de etileno), as

argilas são modificadas com alquil benzil dimetil amônio ou alquil dimetil hidroxietil amônio (PAIVA et al., 2008). O tipo de tensoativo quaternário utilizado, a quantidade incorporada e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir grande parte das propriedades finais desses materiais. No entanto, frente à importância e vastíssima gama de aplicações desses materiais, uma quantidade relativamente pequena de estudos se detém à análise da influência do teor de tensoativo utilizado no tratamento de organofilização, nas características e no comportamento de expansão da argila organofílica obtida. Em geral, utilizam-se teores de tensoativo em proporções de 1:1 com relação à capacidade de troca de cátions (CTC) da argila, sendo observado muito poucos trabalhos utilizando proporções maiores de tensoativo. O princípio desse comportamento está no fato de acreditar-se que a quantidade de cátions trocáveis da argila irá definir a quantidade de tensoativo incorporado.

Além dos tensoativos quaternários de amônio, outros compostos orgânicos também são utilizados para modificar argilas. Dentre esses compostos, estão os surfactantes não iônicos, éteres coronários, criptantes, 2-aminopirimidina, tensoativos derivados de imidazole, álcoois, aldeídos, n-alquil pirrolidonas, anidrido maleico, pentaeritritol, tensoativos de fosfonio, silanos e também os tensoativos de anilina (PAIVA et al. 2008). Para estes compostos são encontradas publicações isoladas o que não reflete o mesmo grau de avanço da modificação das argilas atingido com os tensoativos iônicos do tipo sais quaternários de amônio, mas demonstra o potencial a ser explorado na modificação de argilas com diferentes tipos de compostos orgânicos.

### **2.2.1 Estabilidade térmica dos tensoativos**

Muitas pesquisas demonstram as vantagens em termos de propriedades dos nanocompósitos sobre outros materiais tradicionais. Entretanto, o sucesso no desenvolvimento destes materiais depende principalmente da obtenção de nanocompósitos com estruturas estáveis, esfoliadas e/ou intercaladas, que apresentem um ganho real nas propriedades desejadas. Portanto, o desenvolvimento destes materiais é complexo e envolve muitas variáveis, o que gera dificuldades práticas e impede ainda que seja muito utilizado em

escala industrial, principalmente no Brasil. Em primeiro lugar, há necessidade da escolha do sistema que é um complexo de mistura de polímero, argila, tensoativo e compatibilizante, o tipo de processo de mistura e a influência de suas variáveis, etc.; também é necessária uma atenção especial na estabilidade térmica do tensoativo, pois na temperatura de processamento dos sistemas polímero/argila, o mesmo pode se degradar e não formar o nanocompósito.

Estudos de caracterização térmica de argilomineral montmorilonita modificadas com tensoativos, (XIE et al., 2001), evidenciaram que a degradação de alguns tensoativos começa em temperaturas de aproximadamente 180°C. Sabendo-se que a temperatura de processamento de uma grande parte dos termoplásticos comuns é entre 180 e 200°C, a estabilidade térmica da argila modificada com tensoativo deve ser considerada. Trabalhos na literatura têm mostrado que certos tensoativos são mais estáveis termicamente que outros, sendo de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica de cada tipo. (SOUSA, 2006; BARBOSA, 2005)

Barbosa et al. (2006) estudando o efeito de tensoativos quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonítica nacional proveniente do município de Boa Vista – PB, verificaram que a estabilidade térmica da argila bentonítica apresentou valores de início da degradação de acordo com o tensoativo utilizado. Foram preparadas quatro argilas organofílicas com os seguintes tensoativos: Praepagem®, Dodigem®, Cetremide® e Genamin®. Os resultados obtidos da bentonita e da bentonita modificada com os quatro tensoativos, a partir de curvas de TG e de sua derivada DTG, mostraram que a argila MMT apresentou uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 30 a 110 °C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra na faixa de 430 a 630°C correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para a argila modificada com o sal Dodigen (D-OMMT) ocorreu uma perda de massa na faixa de 190 a 400 °C com um máximo em 285 °C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e uma outra perda de massa na faixa de 548 a 710 °C, correspondente à decomposição final do tensoativo orgânico. Para a argila modificada com o tensoativo Cetremide (C-OMMT), observou-se a perda de massa na faixa de 180 a 380 °C com um máximo em 275 °C, correspondente à decomposição inicial do tensoativo



quaternário de amônio e a perda de massa na faixa de 542 a 720 °C, correspondente à decomposição final do sal orgânico. Para a argila modificada com o sal Genamin (G-OMMT) ocorreu uma perda de massa na faixa de 190 a 390 °C com um máximo em 264 °C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e uma outra perda de massa na faixa de 530 °C a 720 °C, correspondente à decomposição final do sal orgânico. E para a argila modificada com o sal Praepagen (P-OMMT) ocorreu uma perda de massa na faixa de 220 a 400 °C com um máximo em 305 °C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e a outra perda de massa na faixa de 615 a 730 °C, correspondente à decomposição final do sal orgânico.

Rodrigues et al., (2008) verificaram o uso de uma argilomineral montmorilonítico organofilizada com dois tensoativos Praepagen HY e Praepagen WB, para a obtenção de nanocompósitos. Os resultados obtidos apresentaram resultados bem diferentes em relação à morfologia dos sistemas PP/OMMT. Os difratogramas de DRX evidenciaram que os sistemas com PP/OMMT HY não apresentam estruturas características de um nanocompósito devido ao deslocamento do ângulo  $2\theta$  para valores superiores ao da argila OMMT HY. Já os sistemas PP/OMMT WB apresentaram um deslocamento do ângulo  $2\theta$  para valores inferiores ao da argila OMMT WB, sugerindo uma estrutura de nanocompósito predominantemente intercalada.

Assim é importante verificar a estabilidade térmica das argilas modificadas em cada sistema estudado, uma vez que os mecanismos de intercalação e/ ou esfoliação ainda não estão completamente compreendidos.

## **2.3 Técnicas de caracterização de argilas organofílicas**

### **- Difração de raios X (DRX)**

A DRX é a técnica mais utilizada para caracterizar argilas modificadas com tensoativos. A técnica permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais  $d_{(001)}$ , da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. Na montmorilonita sódica (natural ou ativada), o  $d_{(001)}$  está em torno de 12 a 14 Å.

Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias das camadas de argila para formar uma argila organofílica, a medida do espaçamento basal aumenta (KUMAR et al., 2009)

- Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR também é muito útil no estudo de argilas organofílicas. Fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase de tensoativo entre as galerias da argila. Os resultados de FTIR obtidos por Menezes et. al., (2008) revelaram as variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  dos tensoativos orgânicos como função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura. A intercalação do tensoativo utilizado na modificação da montmorilonita foi avaliada através da comparação dos espectros de FTIR da montmorilonita sódica e da montmorilonita modificada com o tensoativo.

- Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é útil para avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado e também as etapas de desidratação e composição da argila em montmorilonita. Ding et al., 2004 estudaram a modificação de uma argila bentonita com brometo de octadecil trimetil amônio mostrou que a decomposição térmica ocorre em quatro etapas: dessorção de água a temperatura ambiente; desidratação na faixa de temperatura de 87,9-135,5 °C atribuída à perda de água coordenada nos cátions interlamelares; processo de decomposição do tensoativo entre 178-384,5 °C e desidroxilação de OH da argila na faixa de temperatura de 556-636,4 °C .

## **2.4 Nanocompósitos poliméricos**

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais, onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica, (SAUJANYA & RADHKRISHNAN, 2001). Os nanocompósitos formados por matrizes poliméricas e argilas modificadas, como a bentonita, têm recebido atenção especial devido às inúmeras vantagens em comparação com os compósitos tradicionais. Alguns desses melhoramentos (resistência à tração e ao impacto, resistência à chama e resistência à permeação de gases) podem ser alcançados com quantidades pequenas entre 1 e 5% em massa de argila organofílica, enquanto que as cargas convencionais (minerais ou fibras de vidro) necessitariam de 10 a 40% em massa. A melhoria das propriedades está relacionada com a grande interação das moléculas de polímero na interface polímero/argila, (GILMAR, 1999; LONKAR et al., 2009). Em termos morfológicos, o formato da partícula componente da carga pode ser isodiamétrico (cubo ou esfera) ou anisodiamétrico (fibra ou placa). Este último caso é o dos argilominerais, cuja dimensão de uma partícula individualizada somente pode ser observada diretamente por MET (VAIA & WAGNER, 2004).

A nanociência e a nanotecnologia dizem respeito ao entendimento, controle e exploração de materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades especiais, fenômenos físicos, químicos e biológicos significativamente novos e modificados devido à sua escala nanométrica (1 – 100 nm). Tais propriedades especiais resultam em uma série de aplicações para estes materiais, em áreas como: comunicações, eletrônica, armazenamento de dados, energia, medicina, meio-ambiente, embalagens, automóveis, motocicletas, construção civil, etc.

### **2.4.1 Métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos**

Os métodos de preparação de nanocompósitos de matriz polimérica podem ser classificados de várias maneiras. Uma das classificações que tem sido aceita baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânico-orgânica. Segundo esta classificação, distingue-se a

Classe I, para os híbridos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligações de van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas); Classe II, para os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes ou iônicas), (PYUN & MATYJASZEWSKI, 2001; SCHOTTNERV, 2001). A fronteira entre as duas classes é, no entanto tênue, ocorrendo em materiais que apresentam características comuns às duas categorias.

Os métodos de síntese de nanocompósitos polímero/montmorilonitas apresentados na literatura por, (MESSERSMITH et al. (1995); ALEXANDRE & DUBOIS, (2000); VAIA et. al., (1996); RAY & OKAMOTO, (2003) são os seguintes:

I) dispersão de montmorilonita organofílica em um solvente (ou mistura de solventes) em que o polímero seja solúvel. O polímero é intercalado juntamente com o solvente, e o nanocompósito é obtido com a eliminação do solvente;

II) intercalação do monômero e polimerização *in situ* (ou seja, no interior do espaço interlamelar da montmorilonita organofílica);

III) intercalação de polímero fundido, de forma estática ou sob uma tensão de cisalhamento (*melt processing*);

IV) polimerização utilizando um sistema bifásico (polimerização em emulsão ou em suspensão), no qual a montmorilonita se encontra dispersa em fase aquosa e o monômero que será polimerizado encontra-se, em uma base orgânica que está dispersa na fase aquosa (nesse caso, a montmorilonita não precisa ser organofílica);

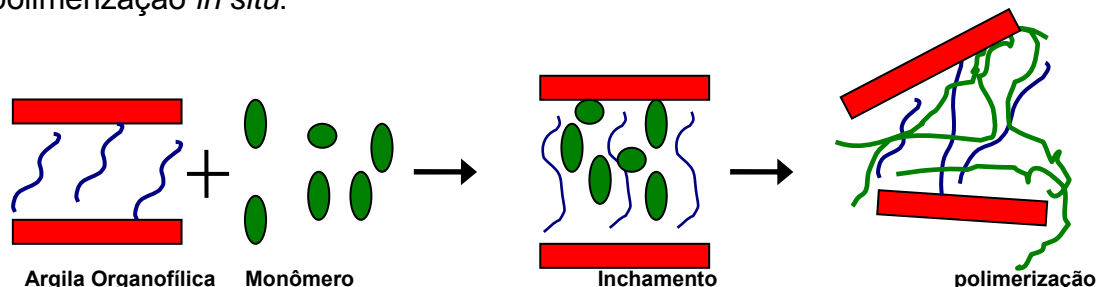
V) coagulação (e posterior co-vulcanização) a partir de uma suspensão contendo um látex polimérico e o argilomineral;

VI) método sol-gel, que consiste na síntese de argilominerais por meio de tratamento hidrotérmico a partir de géis contendo precursores inorgânicos e compostos orgânicos, incluindo o polímero.

Entre os métodos de preparação de nanocompósitos, a polimerização *in situ* foi o primeiro método para a obtenção de nanocompósitos polímero/argila e, atualmente, é o método usado para a obtenção de nanocompósitos principalmente com matriz termofixa. Neste método a argila organofílica é

expandida no monômero para, a seguir a reação de polimerização ter início com a adição do agente de cura, (MESSERSMITH & GIANNELIS,1995).

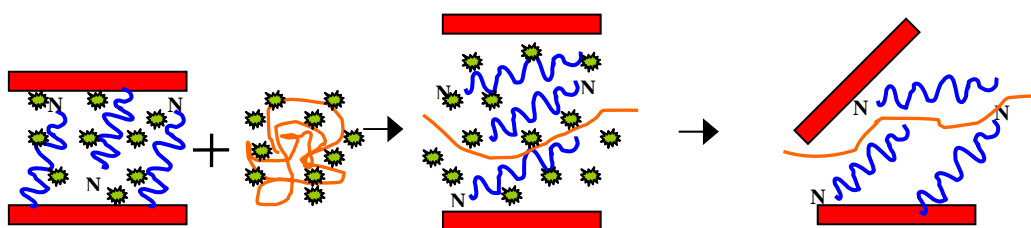
A Figura 2.3 mostra a síntese de nanocompósitos obtidos na polimerização *in situ*.



**Figura 2.3** – Processo de obtenção de nanocompósitos por polimerização *in situ*.

A intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas. Inicialmente, a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente. A seguir, uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação do polímero nas lamelas. Posteriormente, o solvente é retirado por evaporação. Do ponto de vista comercial, a intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico. No entanto, este método permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade.

A Figura 2.4 mostra a síntese de nanocompósitos pela obtidos por intercalação por solução.

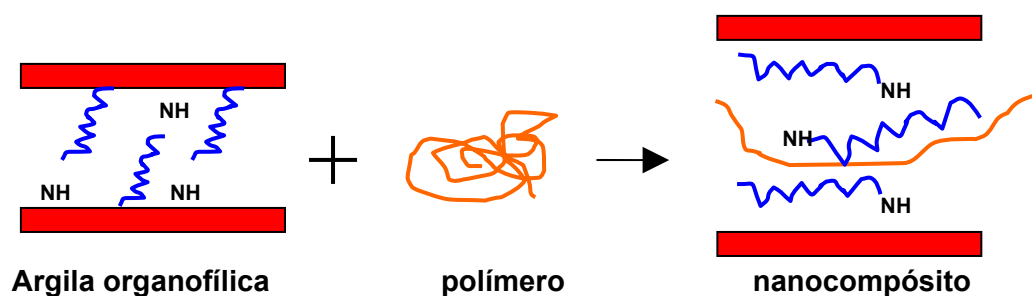


**Figura 2.4** - Processo de obtenção de nanocompósito por solução.

No método de intercalação por fusão o polímero é misturado com a argila organofílica e a seguir processado para fundir o material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem tanto sob a intercalação por polimerização quanto

sobre a intercalação por solução, pois este método é favorável do ponto de vista ambiental e também é compatível com as técnicas de processamento atuais permitindo o uso de diferentes equipamentos comuns de transformação como injetoras, extrusora e misturadores, SHEN et al. (2002).

A Figura 2.5 mostra a síntese de nanocompósitos obtido pela intercalação por fusão.



**Figura 2.5** - Processo de obtenção de nanocompósito por fusão.

## 2.4.2 Tipos de nanocompósitos

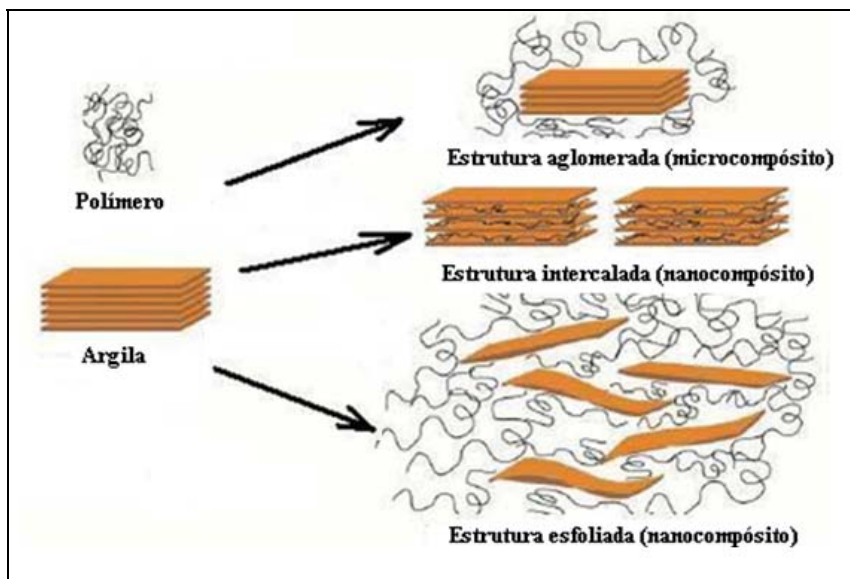
Dependendo da natureza dos componentes usados (argila e matriz polimérica), do método de preparação, e da intensidade da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila, três tipos principais de estruturas de compósitos podem ser formados, quando uma argila é adicionada a uma matriz polimérica, (RAY & OKAMOTO, 2003; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000) conforme estão ilustrados na Figura 2.6

a) *Compósitos convencionais (microcompósitos)*: quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila, forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito e a argila terá um comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouco ou nenhuma melhora nas propriedades.

b) *Nanocompósito intercalado*: ocorre à inserção das moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral, aumentando assim a distância interplanar basal das camadas, mas sem destruir os empilhamentos naturais da argila (tactóides), que são mantidos por forças de van der Waals.

c) *Nanocompósito delaminado ou esfoliado*: neste tipo de nanocompósito, a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é

suficiente para aumentar a distância interplanar basal a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nesta situação, as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros. Este tipo de sistema não apresenta mais nenhum ordenamento, conforme se verifica na Figura 2.6.



**Figura 2.6** - Diagrama esquemático de possíveis estruturas formadas a partir da mistura polímero e argila.

Fonte: (RAY & OKAMOTO, 2003)

### 2.4.3 Propriedades dos nanocompósitos poliméricos

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica e dimensional, além de melhor propriedade de barreira. As cargas tendo dimensões nanométricas (1-100 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo maior contato com a matriz polimérica e, por isso, uma melhoria das propriedades físicas do compósito (FOGG et al. 1997; ZHU et al. 2001). Estas modificações são devido à homogeneização do sistema e das interações que ocorrem entre o polímero e a argila que são maximizadas pela maior exposição da superfície das camadas ao polímero. O caráter de reforço exibido pelas partículas de argila organofílica ao serem incorporadas ao polímero deve-se, principalmente, pelas restrições das cadeias poliméricas em contato com as lamelas da argila.

A melhoria nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young, estão relacionados com a dispersão, grau de delaminação, fator de forma da argila, densidade da carga e as interações interfaciais polímero-argila, (LIMIN et al. 2001; MORAIS et al. 2003).

Os nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica, menores coeficiente de expansão térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, eles apresentam boa transparência devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila o que evita o espalhamento da luz, (KORNMAN, 1999). Compósitos tradicionais tendem a ser geralmente opacos por causa do espalhamento da luz pelas partículas ou fibras embutidas dentro da fase contínua, (NOVAK, 1993). Como resultado desta mistura íntima, os nanocompósitos são freqüentemente transparentes, o que os faz receptivo a aplicações fora dos limites dos compósitos tradicionais.

Vários grupos de pesquisadores avaliaram as propriedades de nanocompósito de polímero/argila. Alguns deles explicaram as propriedades de reforço de híbridos de polímero/argila baseados nas propriedades interfaciais e na mobilidade restringida das cadeias de polímeros. Eles sugeriram que o desempenho de nanocompósitos está relacionado principalmente ao grau de delaminação da argila na matriz polimérica o que favorece ao aumento da interação entre as camadas de argila e o polímero, (SHI et al. 1996; SHIA et al. 1998; USUKI et al. 1995).

De uma forma geral, os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar:

- maior rigidez (aumento de módulo) sem perda da tenacidade;
- maior resistência à tração e flexão;
- maior temperatura de distorção térmica (HDT);
- maior resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- melhor brilho superficial;
- menor desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos, ao contrário das fibras curtas de vidro e outras cargas



abrasivas, são relativamente flexíveis e macios;

- melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e líquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio, vapor e radiação.

#### **2.4.4 Técnicas para caracterização de nanocompósitos poliméricos**

Os métodos mais utilizados na caracterização de nanocompósitos polímero/argila são: difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O DRX é mais utilizado para analisar a estrutura de nanocompósitos. Esta análise é feita através da observação da posição, forma e intensidade da reflexão basal das camadas do alumino silicato (argila). Dessa forma, a estrutura do nanocompósito pode ser identificada como intercalada ou esfoliada, (VAIA et al., 1996). Embora a análise por DRX seja uma técnica conveniente para determinar a distância basal das camadas dos alumino silicatos na argila em seu estado natural e modificado, bem como a distância interplanar basal dos alumino silicatos no nanocompósito intercalado e/ ou esfoliado, pouco pode ser afirmado a respeito da distribuição das nanopartículas do argilomineral ou a respeito da formação de uma estrutura não-homogênea no nanocompósito. Alguns silicatos em camadas não exibem suas reflexões  $d_{001}$  bem definidas. Logo, fazer análise correspondente à estrutura do nanocompósito baseando-se apenas em DRX não são conclusivas. Portanto, a técnica MET é um complemento necessário à DRX. MET dá uma medida direta da distribuição de espaço das camadas, mas requer um treinamento aprimorado na preparação e análise de amostra, (RODRIGUES et al., 2007). Assim a microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica valiosa para estudo de estrutura em escalas nanométricas, podendo ser usada para confirmar os resultados obtidos por DRX sobre a organização das camadas de argila no nanocompósito, (VAIA et al., 1995; GILMAN et al., 2000).

## 2.4.5 Nanocompósitos de polipropileno/argila (PP/argila)

A aplicação de argilas organofílicas em matrizes poliméricas teve início na década de 1980, no laboratório de pesquisa da Toyota (Japão) com o desenvolvimento de nanocompósitos por polimerização *in situ* de poliamida contendo 5% de argila organofílica. Os resultados mostraram ganhos extraordinários: aumento de 40% em resistência à tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, e na temperatura de distorção ao calor (HDT) o aumento foi de 65°C para 152 °C, (CHIGWAD & WILKIE, 2003). De lá até os dias atuais diversos polímeros, argilas organofílicas e métodos de preparação foram utilizados. Dentre os polímeros do tipo “*commodities*” mais utilizado, destaca-se o polipropileno.

O polipropileno (PP) é um termoplástico de grande interesse da indústria para a preparação de nanocompósitos, pois exhibe uma combinação atrativa de baixo custo, baixa densidade e a extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclabilidade. Visando-se melhorar o desempenho do polipropileno para que ele possa ser usado em aplicações de engenharia, é fundamental aumentar simultaneamente a estabilidade dimensional, resistência à tração, dureza e impacto, (PARK et al., 2008; DO et al., 2008). A produção de compósitos de polipropileno com fibras reforçantes, requer tecnologia de processamento especial, envolvendo desde o tratamento superficial da fibra e sua incorporação ao polímero. Portanto, uma atenção especial está sendo dada ao desenvolvimento de polipropileno carregado, em que ele seja produzido por meio de técnicas de processamento convencional. As cargas tradicionais para polipropileno são: caulim, carbonato de cálcio, talco, fibras de vidro, wolastonita, mica e esferas de vidro. É bem conhecido que a anisotropia das cargas, isto é, a grande razão de aspecto, é especialmente favorável no reforço da matriz. Portanto, tentativas têm sido feitas para gerar nanopartículas anisotrópicas de argilas organofílicas por meio de esfoliação *in situ* durante o processamento por fusão (KAEMPFER et al., 2002; DOGE et al., 2008).

Alguns estudos sobre nanocompósitos de polipropileno/argilas organofílicas encontrados na literatura são reportados a seguir.

Lopez et al., (2003) utilizaram dois tipos de polipropileno (PP) modificado com agentes compatibilizantes na sua mistura com argila organofílica. Os

estudos mostraram que o PP-g-MA foi mais eficiente do que o PP modificado com dietil maleato, por apresentar maior interação com os grupos polares da argila (hidroxilas). Os resultados de DRX e MET revelaram a formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas. O resultado dessa interação foi à melhoria no módulo de elasticidade, não sendo observado, portanto, mudanças para a resistência a tração e ao impacto.

Xu et al., (2003), utilizaram o método de intercalação por fusão para preparar nanocompósito de PP/PP-g-MA/Montmorilonita organofílica. Os autores utilizaram difração de DRX para investigar a intercalação e a microscopia eletrônica de transmissão para observar a dispersão da montmorilonita organofílica no PP. Os resultados mostraram que nos sistemas contendo somente PP e montmorilonita organofílica não houve intercalação das moléculas do polímero nas camadas da montmorilonita. A intercalação só foi observada quando o PP-g-MA foi incorporado ao sistema.

Sabine et al., (2004), prepararam nanocompósitos de PP/argila através do método de intercalação por fusão usando três componentes: o polipropileno, o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) e uma argila organofílica comercial (Closite 20A). Foram utilizados diferentes perfis de rosca na extrusora co-rotacional. As quantidades de argila organofílica foram de 1 e 2% em peso, e de PP-g-MA foi utilizado 5% em peso. O grau de esfoliação obtido durante o processamento foi medido por DRX. Os resultados mostraram que a configuração de rosca mais suave (menos cisalhante) e o uso do PP-g-MA como agente compatibilizante proporcionaram a menor área sob a curva obtida por DR X (ou seja, um melhor grau de esfoliação) para todas as velocidades de rotação utilizadas, em comparação com os resultados dos ensaios em que não foi utilizado o PP-g-MA. Verificou-se ainda que o uso do compatibilizante proporcionou maior distância entre as camadas do silicato, ou seja, um maior grau de intercalação. Foi observado que a adição da argila organofílica melhorou a intercalação sob menores rotações de rosca, fato atribuído ao tempo de residência mais longo. Além disso, os ensaios de caracterização mostraram que a matriz com menor índice de fluidez (maior massa molar), intercalou melhor entre as lamelas da argila organofílica.

Chinellato et al., (2004) estudaram o efeito dos compatibilizantes nas propriedades e morfologia de nanocompósitos obtidos a partir de polipropileno/

argila organofílica. Para este estudo foram utilizados dois tipos de compatibilizantes o PP-g-AA e PP-g-AA com (MFI = 40 g/10min e 20 g/10min). A argila organofílica utilizada foi a Cloisite 20A ( $d_{001} = 24,2 \text{ \AA}$ ). Os compatibilizantes foram utilizados na proporção de 1:1 e 1:5, para cada 5% em massa de argila organofílica. As misturas foram analisadas por DRX, TG e permeabilidade ao  $\text{CO}_2$ . Os resultados de DRX revelaram que a adição dos compatibilizantes aumentou a distância interplanar basal em todas as composições. Os resultados de TG mostraram um aumento de até  $30^\circ\text{C}$  na temperatura inicial das composições com argila organofílica e compatibilizante em relação ao PP puro. A permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  sofreu queda significativa ajudando a confirmar a possibilidade das amostras se encontrarem com a estrutura intercalada ou esfoliada. Os resultados evidenciaram ainda umas diferenças em relação às amostras preparadas com os dois compatibilizantes, indicando que o compatibilizante com menor índice de fluidez atuou de uma maneira mais eficaz.

Joy et al., (2005) estudaram os efeitos da adição de um agente compatibilizante, como o PP-g-MA, na estrutura e propriedades do polipropileno (PP)/montmorilonita organofílica. Os resultados mostraram que a incorporação de camadas de silicatos ao sistema PP e PP-g-MA aumentou a resistência à tração e o módulo de elasticidade quando comparados ao PP puro. A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos nanocompósitos também apresentou um aumento em relação ao PP.

Chow et al., (2005) estudaram o efeito do PP-g-MA nas propriedades mecânicas e na microestrutura de uma blenda PA6/PP/OMMT. A amostra foi preparada em uma extrusora de dupla rosca e em seguida moldada por injeção. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos PA6/PP foram estudadas por ensaios mecânicos de tração. A microestrutura foi observada através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX). Foi utilizada a técnica de DMTA para analisar as propriedades dinâmicas mecânicas. Os resultados de tração mostraram que houve um aumento significativo do módulo do sistema PA6/PP. MET e DRX mostraram que as adições de PP-g-MA na blenda PA6/PP resultaram numa melhor dispersão da fase PP e que a argila organofílica foi dispersa mais homogeneamente na presença do PP-g-MA, formando nanocompósitos com

estruturas intercalada e esfoliada.

Pelegrini et al., (2005) estudaram a cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno. Foram utilizadas as argilas montmorilonita comercialmente conhecidas por Cloisite 10A, 15A e 30B fabricadas pela Southern Clay Products e ED fabricado pela Viscogel. O PP foi processado juntamente com o PP-g-MA e OMMT em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. Variou-se o tipo de argila e a quantidade de PP e PP-g-MA. Os resultados de DSC mostraram que a cristalinidade relativa em função da temperatura de diferentes nanocompósitos obtidos com MMT 15A apresenta uma maior nucleação, provavelmente pelo fato desta argila ser mais compatível com poliolefinas, confirmado pelos valores de  $T_c$  (temperatura de cristalização). Observou-se ainda que em taxas de resfriamento relativamente baixas o nanocompósito tem sua cristalinidade aumentada. Os autores concluíram que o tipo de grupo organofílico presente na argila influi em sua cristalinidade bem como a quantidade de PP-g-MA presente.

Silva et al., (2005) estudaram diferentes rotas de preparação na formação de nanocompósitos com copolímero de polipropileno. O objetivo era investigar se a rota 1 (adição de OMMT ) PP/argila e a rota 2 (adição de um concentrado de argila e polipropileno) 50/50 influenciaria nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas dos nanocompósitos. Foi utilizada uma extrusora de rosca dupla para processar a mistura. Os resultados das propriedades evidenciaram um aumento no módulo quando a argila foi adicionada na matriz de copolímero utilizando as duas rotas. O aumento da quantidade de concentrado promoveu um aumento no módulo, contudo com menores quantidades de concentrado na matriz observou-se um aumento significativo da resistência ao impacto. A análise de DRX mostrou que não houve a esfoliação do material, e sim a intercalação da argila presente no concentrado, que foi confirmado também por MET. Os resultados das propriedades térmicas mostraram que a introdução da argila na matriz promoveu um aumento das propriedades térmicas ( $T_m$  e  $T_c$ ) e esse aumento mostrou-se mais pronunciado para o nanocompósito produzido com maior teor de argila. Os autores concluíram que a introdução da argila na matriz melhora as propriedades térmicas e mecânicas, independente das rotas de preparação.

Adair et al., (2005) estudaram o efeito das condições de processamento nas propriedades de nanocompósitos com matriz de polipropileno. Eles utilizaram dois tipos de PP com índices de fluidez diferentes 3,5 e 10 g/min e PP enxertado com 1% de MA. A argila utilizada foi a comercial Viscogel, modificada organicamente. Para incorporação da argila no PP foi utilizada uma extrusora de rosca dupla co-rotacional com três diferentes perfis de rosca a uma velocidade de 100 rpm. O sistema foi PP(75%)/PP-g-MA(20%)/Argila(5%) o qual foi extrudado e moldado por injeção. Os resultados de DRX mostraram que não houve a completa delaminação da carga nos diferentes perfis de rosca. Além disso, ao se comparar a posição dos picos ( $d_{001}$ ) da argila pura com as processadas em cada perfil de rosca, notou-se que o PP não intercalou entre as lamelas da argila, por não haver um deslocamento dos picos para ângulos inferiores. Porém, as análises de MET revelaram que parte da argila encontrava-se delaminada na matriz, provavelmente devido ao alto grau de cisalhamento durante o processamento. O maior grau de delaminação foi alcançado quando se utilizou o perfil de rosca 3 (com mais elementos de mistura) e o PP com menor fluidez. Para o mesmo perfil de rosca (rosca 3) e a resina com menor fluidez observou-se também o aumento do módulo. Os resultados de TG, em atmosfera de argônio revelaram que a estabilidade térmica pode ser melhorada com a adição de argila que foi evidenciado com o aumento de 35°C na temperatura inicial de perda de massa. Segundo os autores, isto foi provavelmente devido às lamelas dispersas no PP que teriam atuado como barreira, dificultando a eliminação de voláteis gerados durante a degradação do PP.

Chao et al., (2005) estudaram o efeito de uma montmorilonita (MMT) e de um PP-g-MA na estrutura e propriedades do polipropileno. A montmorilonita foi modificada organicamente (OMMT) com um sal brometo de cetil trimetil amônio. O PP-g-MA foi utilizado na formação dos nanocompósitos como agente compatibilizante na concentração de 2% em massa. As amostras foram preparadas em uma extrusora rosca dupla. Foram obtidas sistemas com 1, 2, 4 e 6% em massa de OMMT. Os resultados de DRX mostraram um aumento do espaçamento basal para todas as amostras de PP/OMMT em relação à MMT indicando a intercalação do PP entre as lamelas do silicato. Os resultados de MET evidenciaram que os nanocompósitos PP/OMMT formaram uma estrutura

intercalada/esfoliada. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que a adição do PP-g-MA ao PP modificou pouco as suas propriedades. Para os sistemas PP/OMMT houve um aumento do módulo de flexão de 1,27 GPa para 2,41 GPa para o sistema PP/OMMT com 6% de argila, porém a resistência à tração e ao impacto alcançaram os valores máximos com 2% de OMMT. Segundo os autores, este aumento para baixos teores de OMMT pode ser devido à dispersão uniforme da argila. As análises de DSC mostraram que a incorporação de OMMT aumentou a temperatura de cristalização com a incorporação da OMMT.

Verificando a influência do tratamento da argila bentonita de Boa Vista - PB e de compatibilizantes na obtenção de nanocompósitos de PP, RODRIGUES, (2006) promoveu a purificação da argila bentonita, aditivou-a com carbonato de sódio e posteriormente tratou-a com o sal quaternário de amônio para torná-la organofílica. Uma extrusora de rosca dupla acoplada a um reômetro de torque Haake foi utilizado para a obtenção dos sistemas PP/OMMT e PP/PP-g-MA/OMMT e PP/PP-g-AA/OMMT nas seguintes condições: temperatura do cilindro 180/210/210/210/210°C (da alimentação à matriz) e velocidade de rotação da rosca de 60 rpm. Os resultados mostraram que o processo de purificação foi eficiente em eliminar as frações grosseiras e alguns minerais acessórios, mais a incorporação da argila purificada na matriz de PP não resultou em melhorias na estabilidade térmica dos sistemas de acordo com as análises de TG-DTG. Os resultados de DRX e MET dos sistemas revelaram a formação de nanocompósitos com uma estrutura predominantemente intercalada. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que houve uma melhoria destas propriedades, especialmente no alongamento final e na tenacidade do PP.

Para avaliar as propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica, PAIVA et al., (2006) prepararam composições de PP/MMT organofílica (Cloisite 20A) em concentrações de 2,5%, 5%, 7,5%, e 10% denominados de N2,5, N5, N7,5 e N10 respectivamente, usando-se uma extrusora rosca dupla – co rotativa a 300 rpm. Na preparação do concentrado foi utilizado 75% de PP-g-MA e 25% de argila organofílica. Foi processado, sob as mesmas condições, o polipropileno puro e duas formulações contendo polipropileno com 15,0% e 30,0% de

polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP, P15 e P30), respectivamente. Estas concentrações correspondem às composições contendo 5% e 10% de argila, a fim de verificar a influência da adição de PP-g-MA nas propriedades da matriz. Os resultados evidenciaram que a metodologia usada na preparação de nanocompósitos permitiu obter nanocompósitos de estruturas intercaladas ou parcialmente esfoliadas em função da concentração de argila. O maior espaçamento basal (37,7 Å) foi observado para a composição contendo 2,5% de montmorilonita. Com 5,0% de montmorilonita, o pico associado ao plano ( $d_{001}$ ) da argila desapareceu o que sugere que a argila foi esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. As composições contendo 7,5% e 10,0% de montmorilonita apresentaram menores espaçamentos basais e isso mostra que aumentando a concentração de argila o processo de intercalação ou esfoliação a matriz polimérica torna-se mais difícil sob as condições de processamento empregadas na preparação dos materiais. Os valores dos módulos de elasticidade do PP não foram alterados pela adição de PP-g-MA, mas aumentaram ligeiramente nos nanocompósitos em função do aumento da concentração de montmorilonita. O alongamento diminuiu com o aumento da concentração de argila nos nanocompósitos, e a tensão de ruptura para os nanocompósitos foi semelhante, considerando os erros experimentais, porém aumentou com relação a PP, P15 e P30.

Lertwimolnun & Verges, (2007) estudaram a influência do perfil de rosca e condições de processamento da extrusora na formação de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica. Foi utilizado o PP como matriz polimérica com (MFI) de 6g/10min, o PP-g-MA (MFI) 10g/10min com 1% de anidrido maleico como agente compatibilizante e a argila organofílica comercial cloisite 20A. Utilizou-se uma extrusora de rosca dupla co-rotacional com três tipos de configurações de rosca (pequena, média e elevada intensidade de cisalhamento dos elementos de mistura), bem como taxa de alimentação, temperatura e velocidade de processamento diferentes. Os resultados de DRX mostraram que o processo de intercalação aparece como um mecanismo rápido, ou seja, observando-se assim que o material é fundido. O nível de intercalação é completamente independente do tempo de residência e da agressividade da rosca, exceto nas condições de velocidade e temperaturas altas. A esfoliação pode ser parcialmente controlada por condições de



processamento, ou seja, a esfoliação é proporcional em relação a  $N/Q$  (velocidade da rosca/taxa de alimentação) e parece ser controlada pela deformação total (tempo de residência do material x taxa de deformação) ou pela energia específica experimentada pelo material. Mais não é exatamente verdadeira se for comparar roscas com perfis diferentes: neste caso, o perfil mais agressivo não é o mais eficiente, indicando que outros parâmetros têm que ser investigados para o mecanismo de esfoliação.

O estudo das condições de processamento na obtenção de nanocompósitos de PP realizado por, FURLAN et al., (2007) revelaram que a intensidade de cisalhamento da rosca na preparação de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica (Cloisite 15A) mostrou diferenças significativas na morfologia, propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. Os resultados de MET evidenciaram que os sistemas preparados com a rosca de baixa, média e alta intensidade de cisalhamento apresentaram estruturas predominantemente intercaladas e intercaladas e/ou esfoliadas. Os melhores resultados de DSC foram obtidos para os sistemas processados na rosca com média intensidade de cisalhamento. Entretanto, o aumento nas propriedades mecânicas (impacto e módulo de flexão) só foi observado para a rosca com menor e maior intensidade de cisalhamento.

O efeito das condições de processamento no comportamento térmico e mecânico de nanocompósitos preparados com PP/OMMT (Cloisite 20A) foi avaliado por, BETTINI et al., (2007). Foi utilizada uma extrusora de rosca dupla co-rotacional com condições diferentes de processo (velocidade da rosca e taxa de alimentação). Um agente compatibilizante (PP-g-MA) foi utilizado para melhorar a interação da matriz com a argila organofílica. As formulações estudadas foram PP/Cloisite 20A (95%/5%) e PP/PP-g-MA/Cloisite 20A (80/15/5%). Os resultados evidenciaram que a presença do compatibilizante e a taxa de alimentação afetaram o grau de intercalação e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando comparado com o PP puro. O aumento na velocidade da rosca melhorou a resistência à flexão e o módulo elástico, apesar de que nenhuma variação significativa foi observada no espaçamento interplanar. A redução na taxa de alimentação e, conseqüentemente, um aumento no tempo de residência das amostras na extrusora, causou aumento significativo nas propriedades mecânicas (módulo

de flexão, resistência à tração e flexão) dos nanocompósitos. A temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade dos nanocompósitos não apresentaram mudanças significativas quando comparadas com o PP puro.

Do et al., (2007) estudaram a relação entre estrutura e propriedades do PP/PP-g-MA/OMMT preparados via intercalação por fusão. Foi utilizado um PP com MFI = 37g/10min, PP-g-MA como agente compatibilizante com 1% de MA, uma argila organofílica tratada com (di-methyl dehydrogenated). Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora dupla rosca co-rotacional, velocidade de rosca de 280 rpm e taxa de alimentação de 1 kg/h e três razões entre o PP-g-MA e OMMT (0,5, 1,0 e 2,0). O estudo teve como foco principal a razão entre o PP-g-MA e a argila organofílica. Os resultados morfológicos foram utilizados para interpretar as propriedades mecânicas, reológicas e expansão térmica dos nanocompósitos. A análise detalhada da morfologia dos nanocompósitos revelou que a razão de aspecto da argila diminuiu com o aumento do teor de argila, e diminuiu com o aumento de PP-g-MA. Os resultados mecânicos e de expansão térmica não aumentaram proporcionalmente em todos os casos devido à redução das propriedades pela adição do PP-g-MA. A redução do módulo e o aumento da expansão térmica causados pela presença do PP-g-MA, está relacionada à baixa cristalinidade do PP-g-MA, que é um fator importante na expansão térmica e propriedades mecânicas do polipropileno.

Sharma & Nayak, (2009) estudaram o efeito da modificação química da argila montmorilonítica nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Foram utilizados dois tipos de tensoativos (ácido p-aminobenzóico e octadecilamina) para a organofilização da argila bentonita Closite Na<sup>+</sup>. A mistura do polímero com a argila foi realizada em uma extrusora dupla rosca co-rotacional (100, 150 e 200 rpm) em três diferentes concentrações 3, 5 e 7%, de argila modificada e não modificada, com diferentes quantidades de compatibilizantes, 5, 10,15 e 20%. Para a preparação dos nanocompósitos foi feito um filme por extrusão sopro e em seguida medida as propriedades. Os resultados mostraram que a formação de nanocompósitos depende do tipo de tensoativo utilizado, da polaridade do surfactante, da matriz polimérica e das condições de processamento. Os dois tensoativos utilizados apresentaram diferentes espaçamentos basais, 23,7 Å para a argila organofilizada com ácido

p-aminobenzóico e 13,1 Å com octadecilamina. As propriedades mecânicas (resistência a tração, modulo de flexão e alongamento final) apresentaram melhores resultados quando se utilizou a menor velocidade de rosca (100 rpm). Avaliou-se ainda a influência da concentração de argila nas propriedades mecânicas e os sistemas com 3% de argila apresentaram os melhores resultados em relação ao PP puro. Os resultados de TG evidenciaram que todos os sistemas PP/argila foram mais estáveis termicamente em relação ao PP puro.

Hedayati & Arefazar, (2009) estudaram a dispersão dos sistemas PP/argila organofílica e PP-g-MA/argila organofílica em diferentes escalas morfológicas. Foram utilizadas para a caracterização dos sistemas as técnicas de microscopia ótica, MEV, MET e DRX. Para tanto, foi utilizado um PP com MFI de 9 g/10 min e um PP-g-MA com MFI de 12 g/10 min. A argila organofílica utilizada foi a Cloisite 15A, com distancia interplanar basal de  $d_{001}$  de 31,5 Å, da Southern Clay Products. Os sistemas foram preparados em misturador tipo Brabender, com velocidades de rotor de 10 e 60 rpm e temperatura de 180°C. Os resultados apresentados em macro, micro e nanoescala evidenciaram sistemas com partículas agregadas, dispersas e intercaladas respectivamente na matriz de polipropileno. Ficou evidenciado que o aumento do tempo de mistura melhorou a dispersão da argila para o sistema PP-g-MA/argila organofílica formando um nanocompósito; enquanto que para os sistemas com PP/argila organofílica houve a formação de microcompósito. Os resultados também mostraram que a formação de nanoestruturas para nanocompósitos a base de polipropileno pode ser melhorada pelo o aumento da polaridade da matriz.

### **3.0 Metodologia**

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados nesta pesquisa, ou seja, argilas, tensoativos, polímeros e compatibilizante e, os métodos utilizados para modificação das argilas, análises e caracterizações. Também serão descritos os métodos de preparação dos nanocompósitos, bem como as caracterizações, análises e ensaios, visando-se correlacionar a estrutura formada dos sistemas com algumas propriedades de interesse tecnológico.

### **3.1 Materiais**

#### **Argilas bentonitas sódicas**

##### **Argila nacional**

Foram utilizadas duas argilas bentonitas sódicas nesta pesquisa, sendo uma nacional e outra importada.

A argila nacional utilizada foi à argila comercial BRASGEL PA (sódica ativada), fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A capacidade de troca de cátions (CTC) desta argila é de 90 meq/100g de argila (determinada pelo método de adsorção de azul de metileno (ASTM C 837-84). Esta argila foi escolhida por ser uma argila sódica comercial extraída de minas da região da cidade de Boa Vista-PB e por já está sendo utilizada desde o início das pesquisas em nanocompósitos pelo grupo da UAEMa-UFCG.

##### **Argila importada**

A argila importada utilizada foi à argila comercial Cloisite® Na<sup>+</sup>, naturalmente sódica, beneficiada pela empresa americana Southern Clay Products, Inc. A capacidade de troca de cátions é de 92,6 meq/100g de argila (determinada pelo método de adsorção de azul de metileno ASTM C 837-84). A

sua escolha foi por ser a argila sódica comercial importada mais utilizada no mundo no desenvolvimento de nanocompósitos.

### Matrizes poliméricas

Foram utilizadas duas matrizes poliméricas com índices de fluidez distintos e conseqüentemente massas moleculares diferentes.

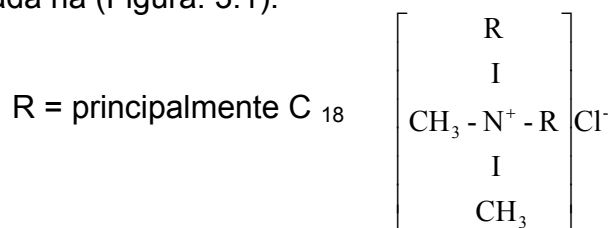
- Polipropileno (PP), homopolímero, código H103, em grânulos, e IF=40g/10min (2,16 kg/230°C – ASTM D-1238-L), fabricado pela Braskem S.A.;
- Polipropileno (PP), homopolímero, código H503, em grânulos, e IF=3,5g/10min (2,16 kg/230°C – ASTM D-1238-L), fabricado pela Braskem S.A.

### Tensoativos

Para modificação (organofilização) das argilas, foram utilizados três tipos de tensoativos, sendo dois iônicos para a argila nacional e um não iônico para a argila nacional e importada.

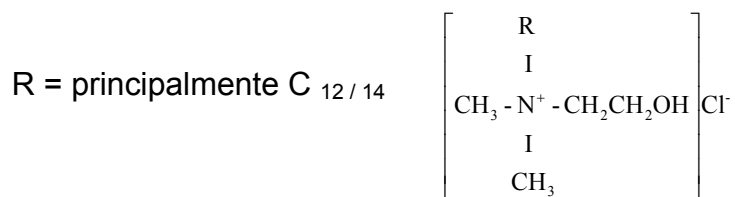
#### Tensoativos iônicos

- Praepagen WB® (Cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% matéria ativa, fabricado pela Clariant Recife/PE. Sua estrutura molecular é apresentada na (Figura. 3.1).



**Figura 3.1** – Estrutura molecular do tensoativo Praepagen WB®

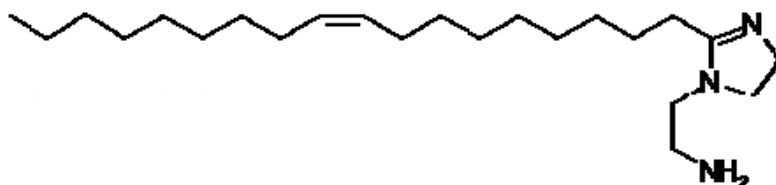
- Praepagen HY® (Cloreto de alquil dimetil hidroxietil amônio) com 40% de matéria ativa, fabricado pela Clariant Recife/PE. Sua estrutura molecular é apresentada na (Figura. 3.2).



**Figura 3.2** – Estrutura molecular do tensoativo Praepagen HY®

### Tensoativo não iônico

- Imidazolina, fabricado pela Oxiteno - São Paulo/SP. Sua estrutura molecular é apresentada na (Figura. 3.3); contém 23 átomos de carbonos.

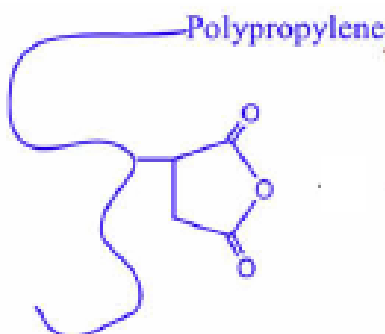


**Figura 3.3** – Estrutura molecular do tensoativo Imidazolina.

### Compatibilizante

Para melhorar a afinidade entre as matrizes poliméricas com a superfície das argilas foi utilizado um compatibilizante de polipropileno enxertado com grupos polares de anidrido maleico (MA).

- Polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) Polybond 3200, IF = 110g/10min, concentração de anidrido: 1% em massa, fabricado pela Uniroyal Chemical e fornecido pela Crompton. Sua estrutura molecular é apresentada na (Figura. 3.4).

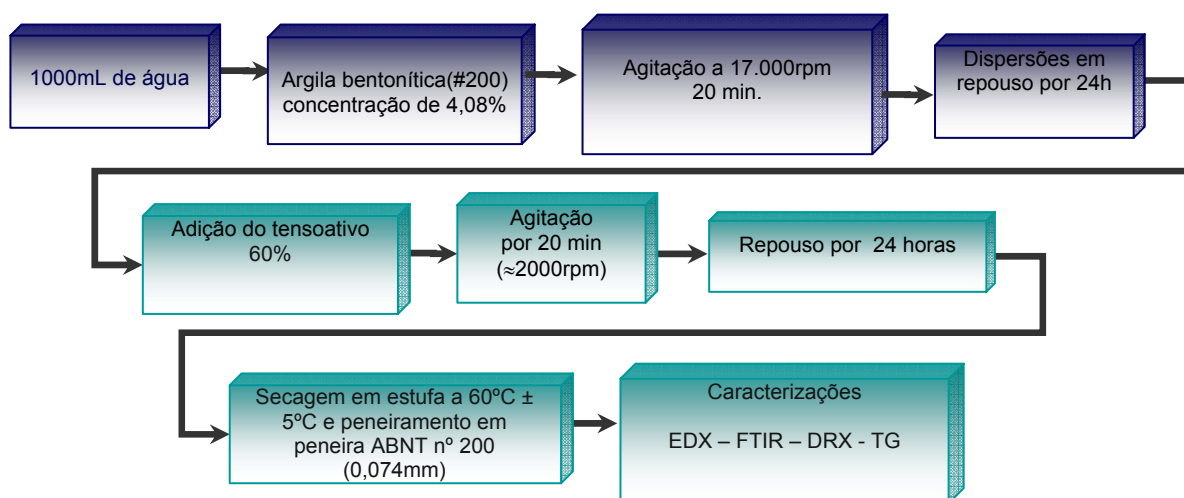


**Figura 3.4** – Estrutura molecular do polipropileno enxertado com anidrido maleico.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Tratamento da argila com os tensoativos

Para a preparação da argila organofílica tratada com o tensoativos iônicos Praepagen WB<sup>®</sup>, Praepagen HY<sup>®</sup> e não iônico Imidazolina, foi utilizada a metodologia de RODRIGUES, (2006); FERREIRA et al., (2008). Foram preparadas dispersões contendo 500 mL de água destilada e 20,08g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 min. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo água destilada (12,04 mL) e tensoativo (12,04g). A agitação foi mantida por mais 20 min. Para as argilas organofilizadas com o tensoativo não iônico, a dispersão passou por um ajuste de pH. Terminado, essa etapa, a solução foi mantida à temperatura ambiente em repouso por 24 h. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com 2600 mL de água destilada e filtrado para ser retirado o excesso de tensoativo, empregando-se funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C, por um período de 48 h e por fim, foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos (na forma de pó), os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074mm) para posteriormente serem caracterizados.



**Figura 3.5 – Fluxograma do processo de organofilização**

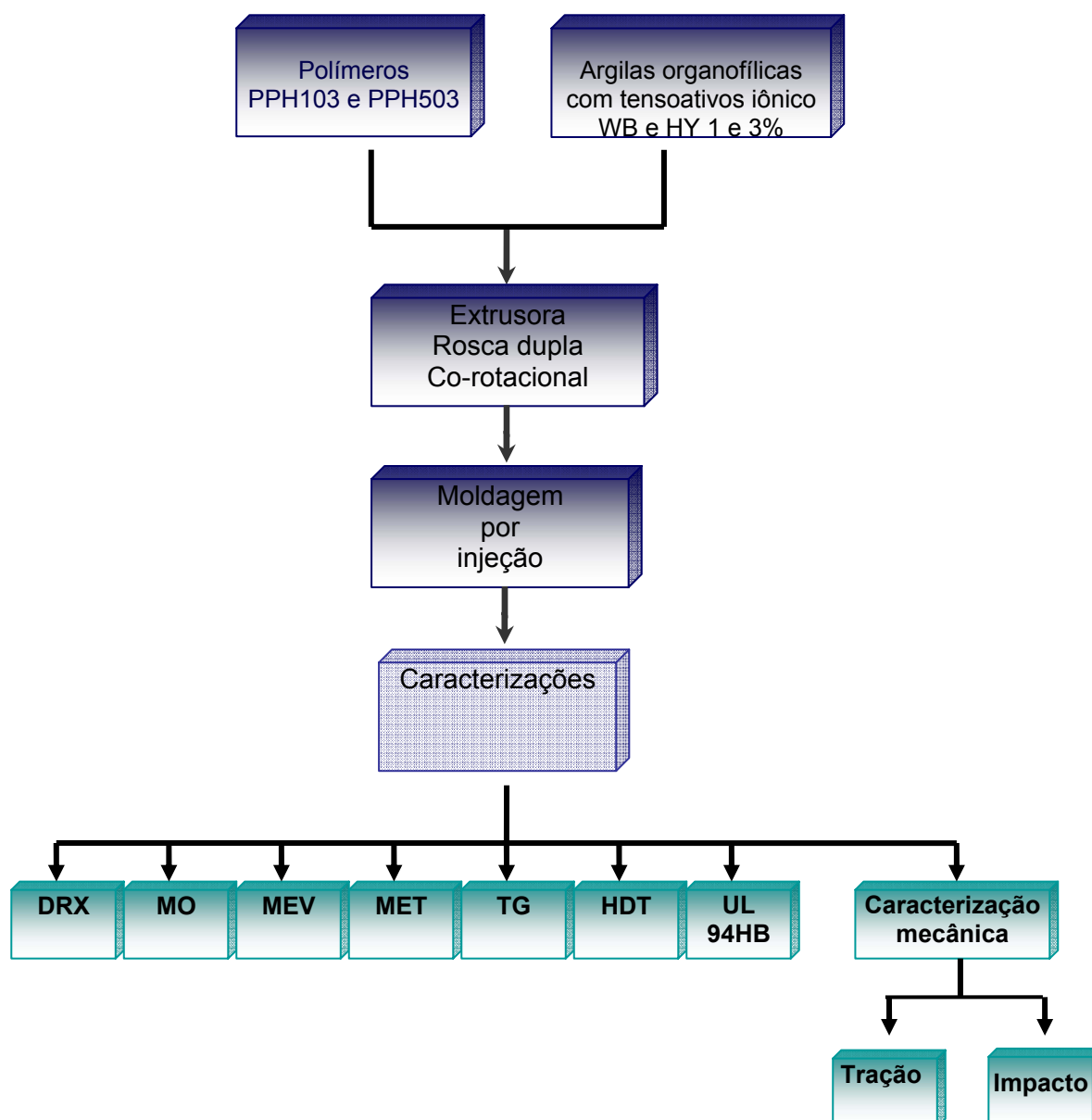
### **3.2.2 Preparação de concentrado em misturador fechado**

Inicialmente a argila modificada foi secada em estufa na temperatura de 60°C durante 24 horas. Em seguida, misturada em concentração de 1:1 com o compatibilizante PP-g-MA no misturador acoplado a um reômetro de torque Haake na temperatura de 200°C e velocidade dos rotores de 60 rpm, durante 10 minutos. O concentrado (masterbatch) resultante foi posteriormente, triturado e misturado em forma de grânulos com as matrizes de polipropileno (PP H103 e H503) sob diferentes condições de processo, conforme será descrito a seguir.

### **3.2.3 Preparação das misturas de PP (H103 e H503) com argila nacional Brasgel PA organofilizada com os tensoativos iônicos (Praepagen WB e HY) utilizando uma extrusora rosca dupla co-rotacional modular**

O concentrado resultante da mistura realizada no item 3.2.2 foi posteriormente, triturado e misturado na forma de granulos com o PP. As misturas dos polímeros PP H103 e PP H503 com a argilas organofílicas, modificadas com os tensoativos Praepagen HY e WB, em concentrações de 1 e 3% em massa, foram realizadas em uma extrusora rosca dupla do Laboratório de Processamento de Polímeros do SENAI/CIMATEC, localizado na cidade de Salvador – BA. Na Figura 3.6 encontra-se ilustrado o fluxograma da preparação das misturas de PP (H103 e H503) com argila nacional Brasgel PA organofilizada com os tensoativos iônicos (Praepagen WB e HY) utilizando uma extrusora rosca dupla co-rotacional modular; moldagem dos corpos de prova por injeção (item 3.2.31) seguido das caracterizações descritas no item 3.2.5.





**Figura 3.6** – Fluxograma das misturas PP H103 e H503 com argila Brasgel PA organofílica com os tensoativos iônicos Praepagem WB e Praepagem HY

Foi utilizada para estas misturas uma máquina extrusora dupla rosca modular co-rotativa marca IMACOM, modelo DR 30:40 com diâmetro de rosca de 30 mm e razão  $L/D = 40$ , com máximo de velocidade de 600 rpm e distância entre os eixos de 26 mm. As seguintes condições de processo foram utilizadas:

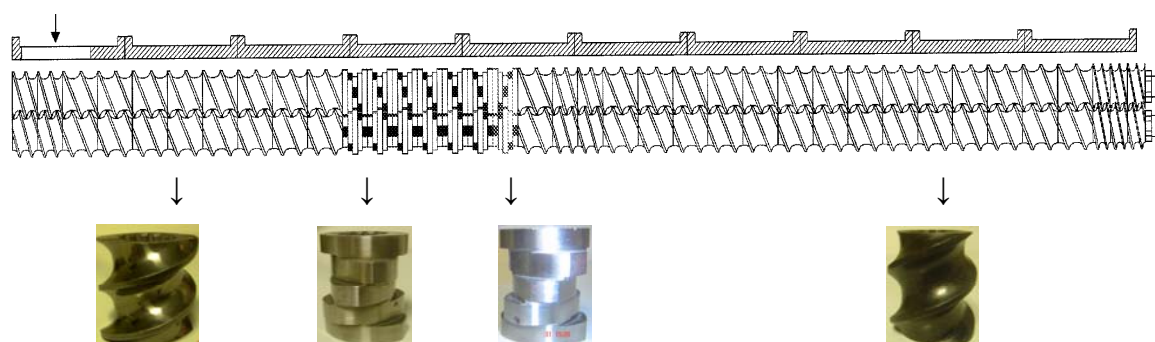
- taxa de alimentação dos materiais na extrusora – 6 e 12 Kg/h (alimentação gravimétrica);
- velocidade de roscas – 100 e 300 rpm; estas duas condições geram cisalhamentos e tempos de residência distintos.

- perfil de temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz – 180, 200, 200, 200, 200°C;

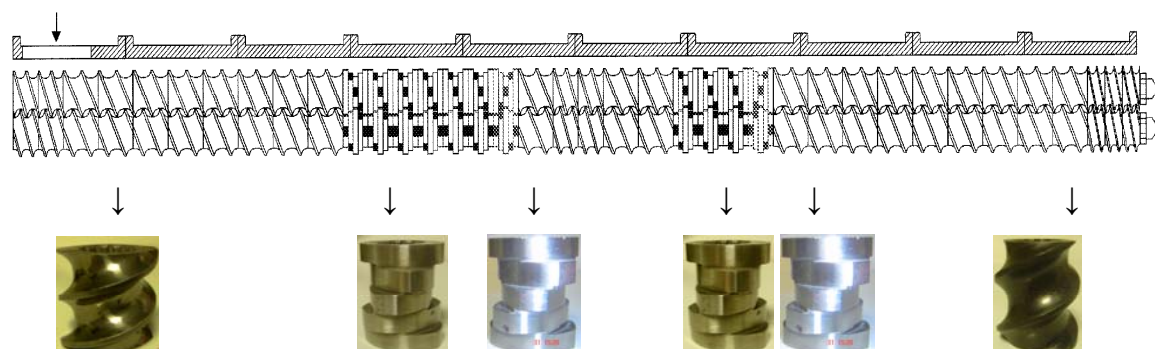
- Para avaliar a influência da mistura no desenvolvimento dos nanocompósitos, duas configurações de roscas foram utilizadas e denominadas de rosca 1 (R1) e rosca 2 (R2). Estas geometrias de mistura foram utilizadas sob todas as condições de processo descritas anteriormente.

A configuração da rosca 1 (R1) foi montada com uma zona de mistura constituída por seis elementos de mistura com ângulos de 45° entre os discos, seguido por um elemento de mistura com passo esquerdo. Os demais elementos utilizados foram de transporte, conforme a Figura 3.5 e detalhado nas Tabelas 3.1 e 3.2.

A configuração da rosca 2 (R2) foi montada com duas zonas de mistura, sendo a primeira zona idêntica a da rosca1 e a segunda constituída com três elementos de mistura com ângulos de 45° entre os discos. As duas zonas de mistura foram seguidas por elementos de mistura com passo esquerdo. Os demais elementos utilizados foram de transporte, conforme a Figura 3.6 e detalhado nas Tabelas 3.1 e 3.2.



**Figura 3.7** – Rosca 1 (R1) com os elementos utilizados na sua confecção.



**Figura 3.8** – Rosca 2 (R2) com os elementos utilizados na sua confecção.

**Tabela 3.1 – Configuração das roscas 1 e 2 utilizada na mistura dos polímeros com as argila.**

Rosca 1			Rosca 2		
Quantidade	Elemento	Comprimento	Quantidade	Elemento	Comprimento
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	30	1	T	30
1	T	30	1	T	30
1	T	30	1	T	30
1	MD	37,5	1	MD	37,5
1	MD	37,5	1	MD	37,5
1	MD	37,5	1	MD	37,5
1	MD	30	1	MD	30
1	MD	30	1	MD	30
1	MD	30	1	MD	30
1	ME	37,5	1	ME	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	30	1	T	30
1	T	37,5	1	MD	37,5
1	T	37,5	1	MD	37,5
1	T	30	1	MD	30
1	T	37,5	1	ME	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	37,5	1	T	37,5
1	T	30	1	T	30
1	T	30	1	T	30
1	T	30	1	T	30
1	T	30	1	T	15
1	T	30	1	T	22,5
35	T	1230	1	T	30
			36	T	1230

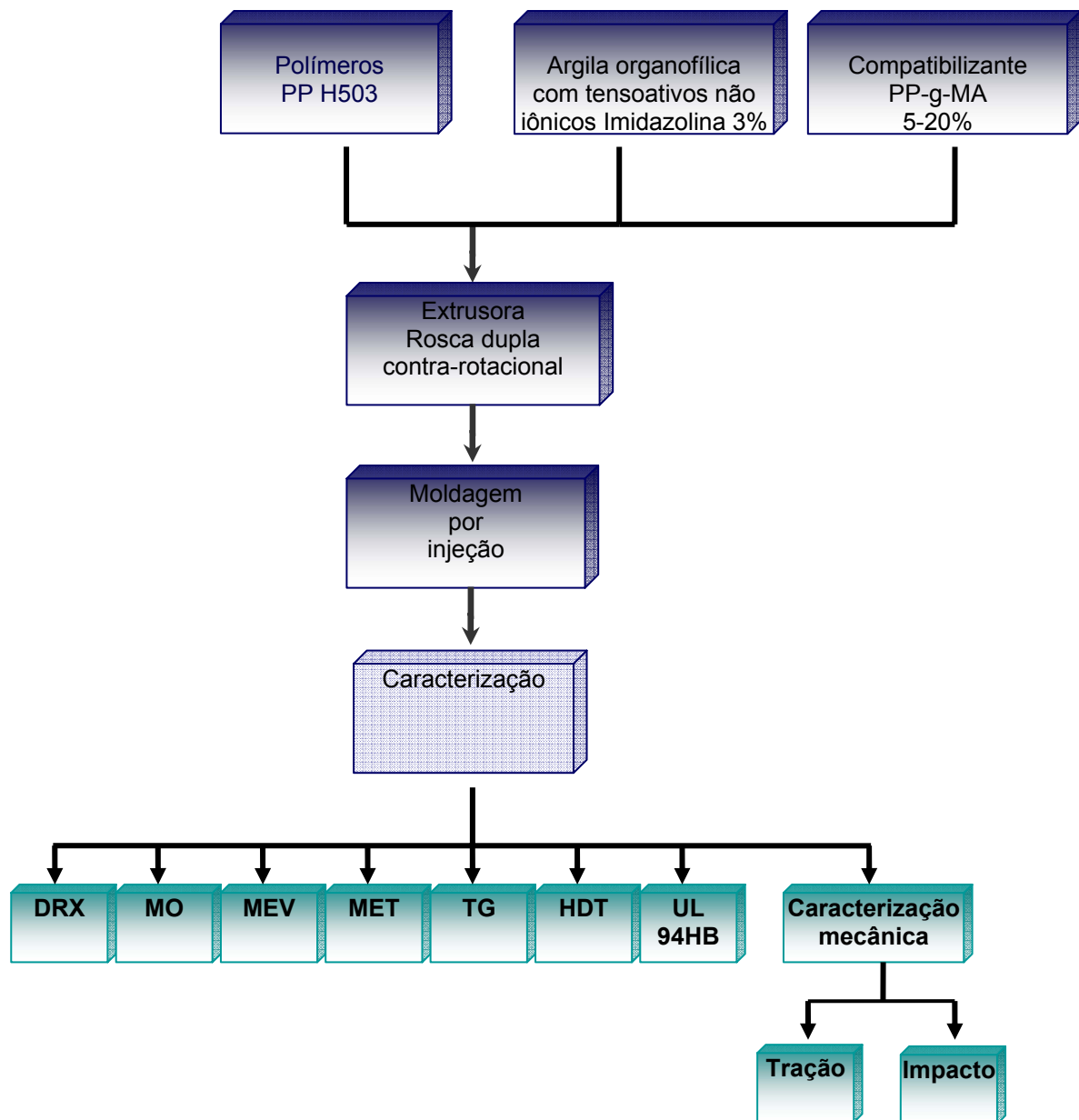
**Tabela 3.2** – Tipo de elementos utilizados na configuração das roscas 1 e 2.

<b>Tipo de Elemento</b>	<b>Comprimento (mm)</b>	<b>Passo (mm)</b>
<b>T</b> – transporte de pó	37,5	37,5
<b>T</b> – transporte - transição	37,5	37,5
<b>MD</b> – mistura direito	30	45°
<b>MD</b> – mistura direito	37,5	45°
<b>ME</b> – mistura esquerdo	37,5	45°
<b>T</b>	30	30
<b>T</b>	15	15
<b>T</b>	22	22

#### **3.2.4 Preparação das misturas de PP H503 com a argila nacional Brasgel PA e argila importada Cloisite® Na<sup>+</sup> organofilizadas com o tensoativo não-iônico (Imidazolina) com extrusora rosca-dupla contra-rotacional**

Com base nos resultados dos sistemas preparados segundo o item 3.2.3 escolhemos as seguintes condições para a preparação dos sistemas como o tensoativo não iônico: concentração de 3% em massa de argila numa extrusora com rosca dupla contra-rotativa cônica, acoplada a um reômetro de torque Haake, nas seguintes condições: temperatura do cilindro de 180/200/200/200/200°C (da alimentação à matriz), velocidades de rotação da rosca de 60rpm e alimentação constante. Para estes sistemas foi avaliada a influência da concentração do compatibilizante PP-g-MA de 5, 10, 15 e 20% em massa no desenvolvimento dos nanocompósitos.

Na Figura 3.9 encontra-se ilustrado o fluxograma da Preparação das misturas de PP H503 com a argila nacional Brasgel PA e argila importada Cloisite® Na<sup>+</sup> organofilizadas com o tensoativo não-iônico (Imidazolina) com extrusora rosca-dupla contra-rotacional; moldagem dos corpos de prova por injeção (item 3.2.31) seguido das caracterizações descritas no item 3.2.5.



**Figura 3.9** - Fluxograma das misturas do PP H503 com as argilas Brasgel PA e Cloisite sódicas organofilizadas com o tensoativo não iônico Imidazolina

### 3.2.5 Moldagem dos corpos de prova por injeção

Os extrudados granulados obtidos após os processos dos itens 3.2.2.2 e 3.2.2.3, foram moldados por injeção, na mesma temperatura de extrusão

(200°C), na forma de corpos de prova de tração, impacto e HDT segundo normas ASTM D638, D256, D648, respectivamente.

Na injeção dos compostos PP e argila, foi utilizada uma injetora modelo Fluidmec 30/40 no laboratório da UAEMA/UFCG.

Todos os materiais extrudados foram moldados por injeção nas seguintes condições:

- perfil de temperatura do canhão – 200°C (zona 1 e 2 e bico da injetora);
- temperatura do molde – 20°C;
- tempo de molde fechado – 20 s.

Uma média de 10 corpos de prova foi ensaiada e, calculados os valores das propriedades com os respectivos desvios-padrão.

### **3.2.6 Caracterização das argilas sem modificação e após modificação (organofilização)**

#### **3.2.6.1 Composição química por fluorescência de raios X (EDX)**

As análises químicas (EDX) foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

As amostras de argila foram passadas em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,074mm) e submetidas à análise química por fluorescência de raios X em equipamento EDX 720 da Shimadzu. A geração de raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

Neste trabalho as determinações de: perda ao fogo (por calcinação), SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O foram analisadas para as argilas antes da organofilização.

### **3.2.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

As análises de FTIR das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM 360ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , do laboratório de UAEMa/CCT/UFCG. As amostras de bentonitas obtidas foram caracterizadas na forma de pastilhas obtidas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas a 5 t, durante 30 s. Foram realizadas no mínimo duas determinações para cada composição.

### **3.2.6.3 Difração de raios X (DRX)**

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de 2 a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/UAEMa/UFCG.

### **3.2.6.4 Termogravimetria (TG)**

As análises foram conduzidas em aparelho TGA 50 da Shimadzu na UAEMa/UFCG/Laboratório de Reciclagem e Resíduos Sólidos, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e razão de aquecimento  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , de 25 a  $800^\circ\text{C}$ , utilizando atmosfera de nitrogênio e um porta amostra de platina. Este ensaio foi realizado para avaliar a estabilidade térmica dos tensoativos iônicos e não iônico

### **3.2.7 Caracterizações das misturas de polipropileno com as argilas bentoníticas organofilizadas**

As caracterizações das misturas de polipropileno com as argilas organofilizadas foram feitas para avaliar o tipo de nanocompósito formado, sua

estabilidade térmica e o seu desempenho térmico, mecânico e de inflamabilidade.

#### **3.2.7.1 Difração de raios-X (DRX)**

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de 2 a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais/ UAEMa/UFCG.

#### **3.2.7.2 Microscopia óptica (MO)**

A análise de microscopia óptica foi realizada no laboratório de caracterização de materiais da UAEMa/UFCG. Foi utilizado um estereomicroscópio binocular com iluminação dupla, modelo Q734ZT. Os resultados foram utilizados para avaliação da morfologia em escala macroscópica dos nanocompósitos PP/compatibilizante/argila.

#### **3.2.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise morfológica foi realizada no CETENE-PE, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura fabricado pela FEI, quanta 200 FEG. As superfícies de fratura das amostras entalhadas foram recobertas com ouro usando um SPUTTEER COATER SCDO 50 da BAL-TEC. A voltagem utilizada no filamento foi de 10kV, alto vácuo e aumento de 20.000X. Os resultados foram utilizados na avaliação da morfologia dos nanocompósitos de PP/compatibilizante/argila.



#### **3.2.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A MET foi utilizada para avaliar o grau de intercalação/esfoliação das partículas de argila na formação de nanocompósitos. O microscópio eletrônico de transmissão foi o da marca PHILIPS CM120 pertencente à UFSCar operando a uma voltagem de aceleração de 120KV. As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de impacto. As amostras foram preparadas através da redução de área pelo procedimento do “trimming”, em forma trapezoidal com área de aproximadamente 0,5mm<sup>2</sup>. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC modelo MT-7000 usando uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45<sup>0</sup>. As condições de corte foram: temperatura de -80<sup>0</sup>C, na amostra e na faca de diamante, resfriamento com nitrogênio líquido, e velocidade de corte de 0,1mm/s. A espessura das amostras foi de aproximadamente 25 nm.

#### **3.2.7.5 Termogravimetria (TG)**

As análises foram conduzidas em aparelho TGA 50 da Shimadzu na UAEMa/UFCG/Laboratório de Reciclagem e Resíduos Sólidos, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento 12,5 °C/min, de 25 a 800°C, utilizando atmosfera de nitrogênio e um porta amostra de platina.

#### **3.2.7.6 Temperatura de deflexão térmica (HDT)**

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, pertencente ao DEMa/UFSCar, com uma tensão de 1,82 MPa, taxa de aquecimento de 120°C/h (método A), onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de 3 amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica, com o seu desvio-padrão, reportados.

### **3.2.7.7 Teste de inflamabilidade horizontal, UL 94 HB**

O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagar a chama, após a retirada da chama inicial. A execução é dada por corpos de prova injetados, de modo a apresentarem a normalização da Underwrites Laboratories, (Norma UL 94). Os corpos de prova possuem as dimensões de:  $125 \pm 5$  mm de comprimento,  $13 \pm 0,5$  mm de largura e espessura de  $3,0 \pm 0,2$  mm.

Foram ensaiados em média 5 corpos de prova. Cada corpo de prova está marcado com duas linhas perpendiculares ao eixo longitudinal do CP, uma a 25 mm e outra a 100 mm medidos da extremidade a ser queimada.

O corpo de prova foi fixado na garra pela extremidade mais distante da marca de 25 mm, com o seu eixo longitudinal colocado na posição horizontal e o eixo transversal inclinado de  $45^\circ \pm 2$ .

A chama foi aplicada na extremidade livre do CP no vértice inferior do CP. O eixo axial do queimador ficou no mesmo plano vertical que a extremidade inferior do corpo de prova e inclinado a um ângulo de aproximadamente  $45^\circ$ .

O queimador ficou posicionado de modo que a chama atingisse a extremidade livre do corpo de prova em cerca de  $6 \pm 1$  mm. A chama foi aplicada durante 30 s sem mexer na sua posição. Após este tempo a chama foi removida ou tão logo a frente de queima no corpo de prova atingisse a marca de 25 mm (se isto acontecer em um tempo menor do que 30 s). Começou-se a contar o tempo em que a “frente de queima” atingisse a marca de 25 mm.

Se o corpo de prova continuasse queimar após a remoção da chama, foi anotado o tempo em segundos, que “frente de queima” levou, a partir da marca de 25 mm, para que atingisse a marca de 100 mm e anotou-se o comprimento que foi danificado (chamado de “L”). Se a “frente de queima” passasse da marca de 25 mm, mas não ultrapasse a marca de 100 mm, o tempo decorrido foi anotado (em segundos) e o comprimento do corpo de prova danificado (“L”) em mm, entre a marca de 25 mm e aonde a “frente de queima” parou.

A taxa de queima linear “V”, em milímetros por minuto, para cada corpo de prova foi calculado, usando-se a seguinte equação:

$$V = 60 \text{ L/t}$$

Onde: V= Taxa de queima linear em mm/minuto; L = comprimento danificado no corpo de prova, em milímetros; t = tempo em segundos.

OBS: Se a “frente de queima” ultrapassar a marca de 100 mm, considera-se L= 75mm.

O ensaio foi realizado no laboratório de Engenharia de Materiais UAEMA/UFCG.

### **3.2.7.8 Caracterização mecânica**

#### **3.2.7.8.1 Ensaio de tração**

A caracterização mecânica sob tração foi utilizada para observar a influência da bentonita modificada bem como das condições de processamento, nas propriedades como rigidez, alongamento e resistência à tração. O ensaio foi realizado no laboratório da UAEMA/UFCG segundo a norma ASTM D 638. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios Lloyd LR-10KN empregando-se uma velocidade de deformação de 50 mm/min.

#### **3.2.7.8.2 Ensaio de impacto**

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado em uma máquina tipo RESIL 5, 5 J da CEAST com martelo de 2,75 J, segundo a norma ASTM D256. Os corpos de prova foram entalhados com profundidade do entalhe de 2,5 mm antes de serem submetidos ao impacto.

## **4. Resultados e Discussão**

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão das análises e caracterizações realizadas das argilas bentoníticas sódicas e organofílizadas, empregadas na pesquisa e, as caracterizações e propriedades das misturas destas argilas com matrizes poliméricas de polipropileno.

### **4.1 Caracterizações das argilas bentoníticas**

#### **4.1.1 Composição química por fluorescência de raios X (EDX)**

Na Tabela 4.1, está apresentada a composição química das argilas Brasgel PA e Cloisite® Na<sup>+</sup>. Analisando os resultados da Tabela 4.1, observa-se que as argilas Brasgel PA e Cloisite® Na<sup>+</sup> apresentaram um teor de SiO<sub>2</sub> similar. Para o teor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a argila Brasgel PA apresenta teor inferior, indicando uma concentração menor da fração argila em relação à Cloisite® Na<sup>+</sup> que apresenta um teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais elevado. Para o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observam-se diferenças significativas, a Brasgel PA apresenta teor elevado de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evidenciado visualmente pela cor mais escura da argila e, a Cloisite® Na<sup>+</sup> apresenta-se com uma menor presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com cor creme. Para o teor de CaO, a argila Cloisite® Na<sup>+</sup> apresenta um teor baixo enquanto a Brasgel PA apresenta um teor mais elevado, evidenciando pelos traços de CaO. Os teores de MgO apresentam-se similares evidenciando a presença do magnésio nas amostras. Observa-se ainda a presença do sódio nas duas argilas. Para a Brasgel PA deve-se o teor de Na<sub>2</sub>O ao processo industrial de aditivação com carbonato de sódio tornando-a sódica, pois a mesma apresentava uma natureza policatiônica; já a Cloisite® Na<sup>+</sup> apresenta-se na forma sódica em sua composição naturalmente. O K<sub>2</sub>O, outros óxidos e PR apresentam-se em baixos teores e presentes nas amostras de forma similar. De maneira global verificam-se que as argilas estudadas possuem composição química típica das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS, 1992; CAMPOS, 2007; FERREIRA, 2009).

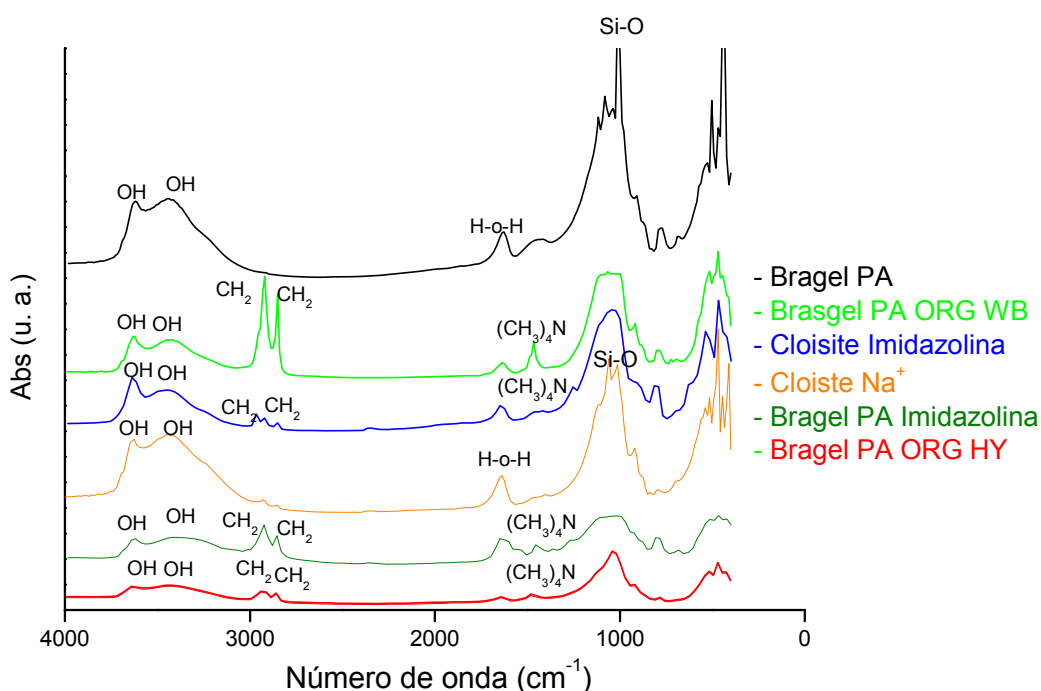
**Tabela 4.1** – Composição química da Brasgel PA e Cloisite® Na<sup>+</sup>.

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Outros Óxido s (%)	PR (%)
Brasgel PA	62,33	16,45	7,76	1,26	2,09	1,65	0,52	1,18	6,61
Cloisite Na <sup>+</sup>	60,14	23,34	4,10	0,40	2,05	2,37	0,03	0,71	6,82

PR – Perda ao Rubro

#### 4.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas: Brasgel PA, Brasgel PA organofílica com os tensoativos iônicos Praepagen WB e HY e não iônico Imidazolina, bem como da argila Cloisite® Na<sup>+</sup> e Cloisite organofílica com o tensoativo não iônico Imidazolina, estão apresentados na Figura 4.1. Nesta figura, os espectros foram deslocados na vertical para melhorar a comparação entre eles. Pode-se observar que as amostras das argilas Brasgel PA e Cloisite® Na<sup>+</sup> apresenta absorções a 3425 e a 3637 cm<sup>-1</sup>, características da presença de hidroxilas; a 1633 cm<sup>-1</sup>, características de água adsorvida; a 1007 cm<sup>-1</sup>, característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 900, 767 e 441 cm<sup>-1</sup>, características das camadas octaédricas. Para as amostras modificadas com os tensoativos iônicos Praepagen WB, Praepagen HY e não iônico (Imidazolina), observam-se também absorções entre 2836 e 2920 cm<sup>-1</sup>, referente à presença do grupo CH<sub>2</sub> e a 1461 cm<sup>-1</sup> referentes a deformação angular assimétrica de grupos (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por outros autores que utilizaram a mesma argila e o mesmo método de organofilização (RODRIGUES, 2006; MENEZES et al., 2008; FERREIRA, 2009).

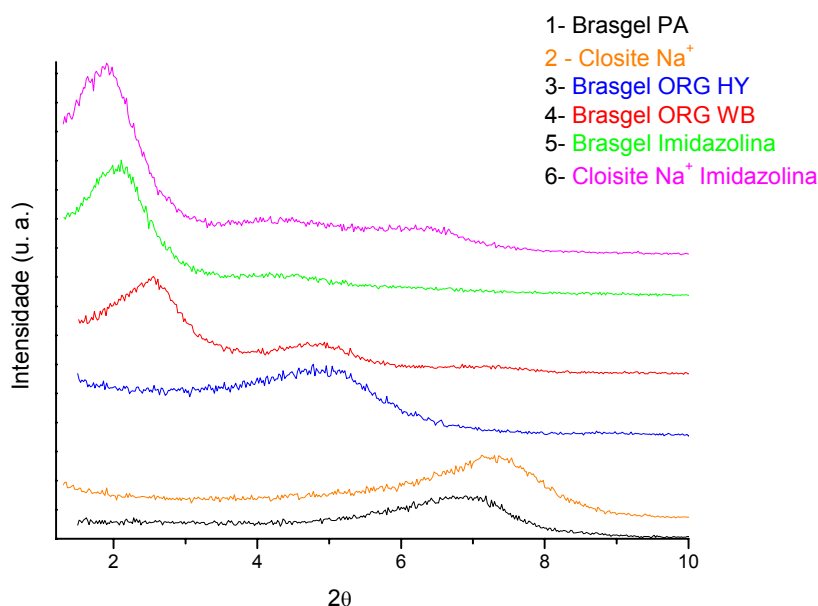


**Figura 4.1** – Espectros de Infravermelho das argilas Brangel PA: sódica, organofílica WB, HY e Imidazolina e Cloisite® Na<sup>+</sup> e modificada com Imidazolina.

#### 4.1.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas das argilas bentonitas não modificadas e bentonitas modificadas com os tensoativos Praepagen WB, Praepagen HY e Imidazolina. Os valores dos espaçamentos basais estão apresentados na Tabela 4.2. Os resultados mostram que populações com diferentes espaçamentos basais são observadas para diferentes tensoativos e bentonitas, e que o espaçamento basal aumenta de acordo com o tipo de tensoativo utilizado. Nas argilas bentonita Brangel PA modificada com o Praepagen WB e a bentonita Cloisite® Na<sup>+</sup> modificada com Imidazolina foram observadas três populações de espaçamentos basais, enquanto que a Brangel PA com Imidazolina apresentou duas populações, as demais bentonitas modificadas apresentaram apenas uma população. O tipo de tensoativo

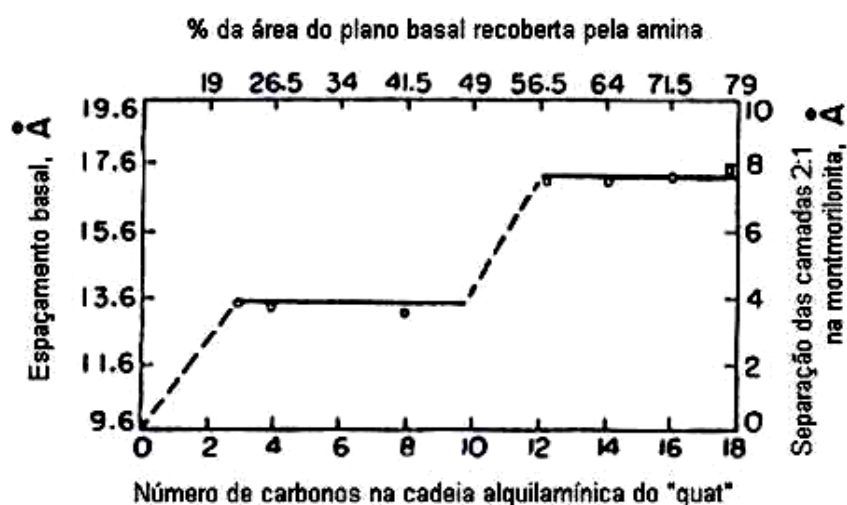
utilizado na organofilização das bentonitas influenciou diretamente no valor do espaçamento basal e esta relacionada ao comprimento da cadeia alquílica do tensoativo. O tensoativo iônico Praepagen WB utilizado na organofilização da bentonita Brasgel PA, tem em sua estrutura química: 2 caudas com predominância de 18 átomos de Carbono; 2 grupos  $\text{CH}_3$  (Figura.3.1), e o tensoativo Praepagen HY tem o grupo OH; uma cauda com 12 e 14 átomos de carbono e 2 grupos  $\text{CH}_3$  (Figura. 3.2). O tensoativo não iônico Imidazolina, utilizado na organofilização da Brasgel PA e da Cloisite  $\text{Na}^+$  tem em sua estrutura 23 átomos de carbono e um anel com dois N (Figura.3.3) o que pode ter aumentado o espaçamento basal das argilas bentonita Brasgel PA e Cloisite  $\text{Na}^+$  em comparação com os demais tensoativos.



**Figura 4.2** – Difratograma de raios-X das argilas: Brasgel PA sódica, Brasgel ORG WB, Brasgel ORG HY, Brasgel Imidazolina, Cloisite  $\text{Na}^+$  e Cloisite Imidazolina.

A ocorrência de duas ou três populações de espaçamento basal após a organofilização ainda é complexo. Uma das hipóteses proposta por, JORDAN, (1949) decorre do estudo de cátions quaternários de amônio de cadeia alquílica, com 1 a 18 átomos de carbono por radical alquidíco (Figura.4.3). O estudo sobre o efeito do número crescente de átomos de carbono no valor da reflexão basal da esmectita foi realizado e através deste chegou-se as seguintes conclusões: com até 10 átomos de carbono há contração da reflexão

basal para valor constante de 13,6 Å e, a partir de 12 átomos, a reflexão basal aumenta para o valor constante de 17,6 Å.



**Figura 4.3** Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquilamínica do quaternário de amônio ("quat") sobre o valor da reflexão basal da montmorilonita organofílica.

Fonte: (Coelho e Santos 2007)

Na literatura outros autores, (LERTWIMOLNUN & VERGES, 2005; ZHAO et al 2006; TANG & LEWIN, 2007; DONG & BHATTACHARYYA, 2008) também relataram a existência de mais de um pico em argilas esmectitas organofílicas tipo Cloisite com distancia basal entre 35,6 e 12,3 Å.

A Tabela 4.2 apresenta um espaçamento basal de 12,98 e 12,61 Å para a argila Brasgel PA e Cloisite® Na<sup>+</sup>, respectivamente e esse espaçamento aumenta em função do tipo de tensoativo utilizado e/ou da CTC. Para a Brasgel ORG HY, o espaçamento basal é 41% maior que a Brasgel PA. Os valores do espaçamento basal das demais argilas organofílicas aumentaram em mais de 3 vezes o valor da argila sódica, tendo o maior valor para a Cloisite® Na<sup>+</sup> modificada com Imidazolina, espaçamento basal de 46,7 Å.

**Tabela 4.2-** Distância Interplanar basal  $d_{001}$  das amostras de argilas

Amostra (argila)	2 $\theta$				$d_{(001)}$ (Å)	
Brasgel PA	-	-	6,8	-	-	12,98
Brasgel ORG WB	2,53	4,8	7,0	34,88	18,39	12,61
Brasgel ORG HY	-	4,8	-	-	18,39	-
Brasgel Imidazolina	2,07	4,49	-	42,64	19,66	-
Cloisite®Na <sup>+</sup>	-	-	7,3	-	-	12,1
Cloisite ® Imidazolina	1,89	4,2	6,5	46,70	21,02	12,61



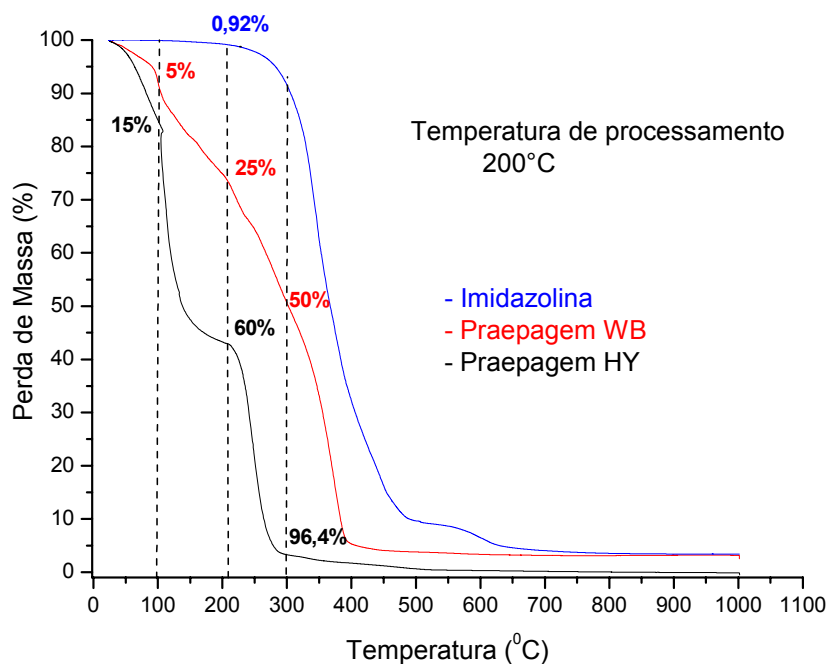
Lagaly (1986) mostrou que é possível que os cátions quaternários de cadeia longa, como C16 ou C18, permitam também formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas. Ele mostra que, aumentando-se o comprimento, isto é, o número de carbonos da molécula linear alquílica, é possível conseguir que o cátion quaternário de amônio fique perpendicular ao plano das camadas 2:1 entre as quais estava intercalado, conseguindo assim os maiores valores de espaçamento basal.

#### **4.1.4 Termogravimetria (TG)**

##### **4.1.4.1 Análise termogravimétrica dos tensoativos iônicos e não iônico**

Os resultados de TG para os tensoativos iônicos Praepagen WB, Praepagen HY e não iônico Imidazolina estão apresentados na Figura 4.4. Observa-se que os tensoativos iônicos apresentam uma perda de massa de 5 e 15 %, respectivamente, até a temperatura de 100 °C. Essa primeira perda de massa observada para os dois tensoativos é devida à evaporação de água livre e outras substâncias presentes na composição dos tensoativos. A perda de massa para os tensoativos iônicos no intervalo de temperatura entre 100 e 210 °C é referente a outras substâncias que podem fazer parte da composição. A massa perdida acima de 210 °C refere-se à perda de elementos presente na estrutura química ativa dos tensoativos LEITE (2008). Os tensoativos iônicos apresentaram perda de massa de 75% para o WB e de 40% para o HY do componente ativo só após 200°C, o que é positivo já que a temperatura de processamento do polímero com a argila é de 200°C. Observa-se também que o Praepagen HY perdeu quase toda a massa (96,4%) no intervalo de 0 - 300 °C, enquanto que o Praepagen WB perdeu apenas 50%. A perda de massa do Praepagen HY difere do Praepagen WB pela diferença de composição química. O Praepagen HY tem 40% de matéria ativa e predominantemente 12 e 14 átomos de carbonos e 2 grupos CH<sub>3</sub> na sua estrutura e o Praepagen WB possui 75% de matéria ativa, 2 caudas predominantemente com 18 átomos de carbonos e 2 grupos CH<sub>3</sub>. O tensoativo não iônico (Imidazolina) apresentou

uma perda de massa na temperatura de processamento de 0,92% no intervalo de 0-210 °C, ou seja, uma estabilidade térmica maior que os tensoativos iônicos. A maior estabilidade térmica para o tensoativo não iônico nesta faixa de temperatura, deve-se provavelmente a sua composição química não conter outras substâncias química como solventes, etc. Seu aspecto físico é de uma cera, diferente dos outros tensoativos iônicos que são líquidos.



**Figura 4.4** - Curvas termogravimétricas dos tensoativos Praepagen WB, Praepagen HY e Imidazolina em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.

#### 4.1.4.2 Análise termogravimétrica das argilas organofilizadas com os tensoativos iônicos e não iônico

##### *Argila organofílica com tensoativo iônico*

Os resultados de TG apresentados na Figura 4.5 para as argilas organofilizadas ilustram que a Brasgel PA perdeu 10% de massa na faixa de temperatura de 40-120 °C e 6% na faixa de 451-900 °C. A argila Cloisite® Na<sup>+</sup> Sódica sofreu uma perda de massa de 10% entre 40°C e 105°C e 5% entre 623°C e 900°C. A primeira perda de massa observada é devido à evaporação de moléculas de água livre e adsorvida nos cátions interlamelares da bentonita

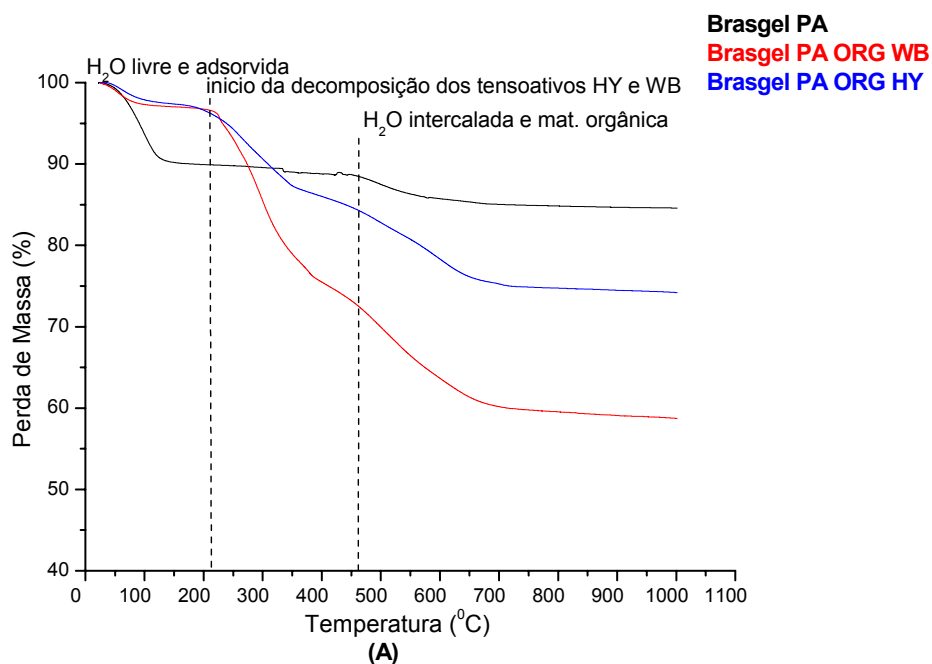
e, a segunda perda está relacionada à desidratação de moléculas de água do retículo cristalino. Nas argilas organofílicas intercaladas com os tensoativos Praepagen HY, Praepagen WB ocorreram perda de água de 0,6% até 100°C e uma grande perda de massa na faixa de temperatura de 216-729 °C, proveniente da decomposição dos tensoativos de amônio. A massa perdida acima de 450 °C foi maior do que na argila sódica e isso é devido à perda das moléculas de água por desidratação somada à queima do carbono residual do tensoativo, (LEE & LEE, 2004).

#### *Argila organofílica com tensoativo não iônico*

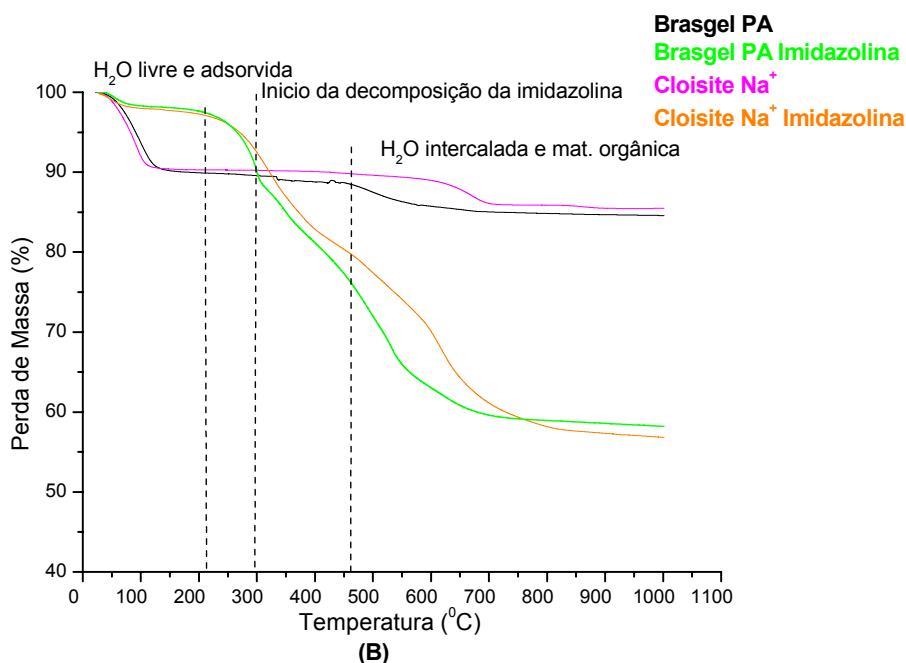
A TG das argilas bentonitas Brasgel PA e Cloisite® Na<sup>+</sup> tratada com Imidazolina ilustradas na Figura 4.6 apresentam a mesma estabilidade que com os tensoativos iônicos HY e WB, embora a TG dos sais individualmente mostrasse a Imidazolina com maior estabilidade. Porém, após a incorporação, o HY e o WB apresentaram a mesma estabilidade que a Imidazolina. Afora a perda de água livre e adsorvida no início, as argilas organofilizadas com todos os tensoativos apresentaram maior perda de massa só após 200°C, o que é positivo já que a temperatura de processamento do polímero com a argila é de 200°C.

Estudos realizados por XI et al., (2004) mostraram que às análises termogravimétricas de alta resolução realizadas em montmorilonita modificada com tensoativos orgânicos, a decomposição térmica ocorre em quatro etapas: adsorção de água que ocorre à temperatura ambiente; desidratação na faixa de temperatura de 87,9-135,5 °C, atribuída à perda de água livre e adsorvida; processo de decomposição do tensoativo que ocorre entre 178-384,5 °C e desidroxilação de OH da argila na faixa de temperatura de 556-636,4 °C.

Outras possibilidades sugeridas para a perda de massa entre 348,9 e 438,6 °C são que sejam provenientes da decomposição dos íons dimetil amônio, enquanto que a 601,5 °C podem ser atribuídos à desidroxilação e a dióxido de carbono produzido do resíduo carbonáceo e formado após a decomposição dos íons dimetil amônio (AKÇAY, 2006).



**Figura 4.5** - Curvas termogravimétricas da argila Brasgel PA, Brasgel PA com os tensoativos iônicos Praepagen WB, Praepagen HY em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.



**Figura 4.6** – Curvas termogravimétricas da argila Brasgel PA, Brasgel PA com o tensoativo não iônico Imidazolina, Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite com o tensoativo não iônico Imidazolina em atmosfera de nitrogênio a 10°C/ min.

## **4.2 Caracterização e propriedades das misturas PP/bentonita organofílica**

Neste sub-item, serão apresentados os resultados e discussão das misturas de argilas organofílicas com as matrizes poliméricas de polipropileno, visando-se identificar o tipo de nanocompósito formado (DRX, MO, MEV e MET) e as respostas das propriedades térmicas (HDT), de estabilidade (TG), inflamabilidade, e mecânicas (tração e impacto) destes sistemas.

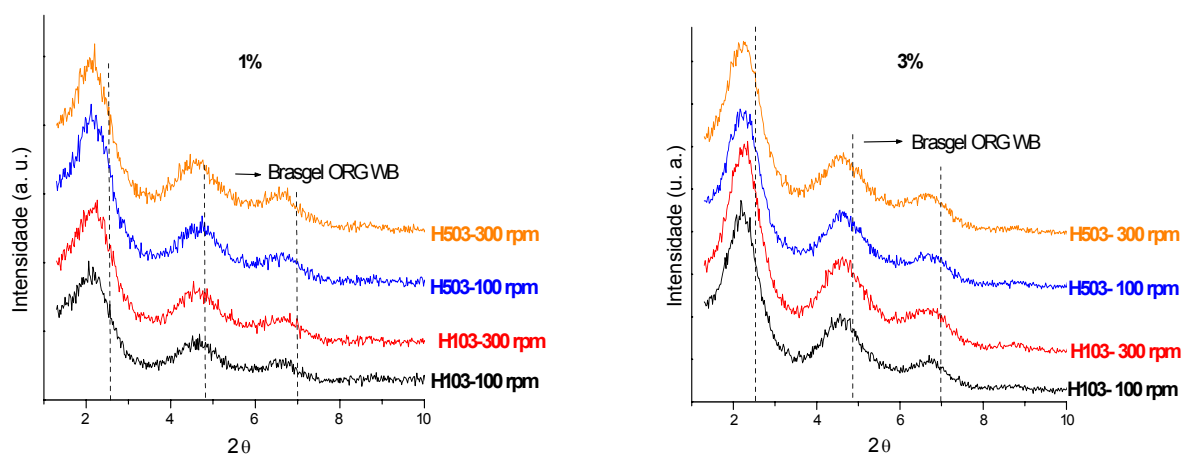
### **4.2.1 Difração de Raios X (DRX)**

#### **4.2.1.1 Misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofilizada com o tensoativo Praepagen WB**

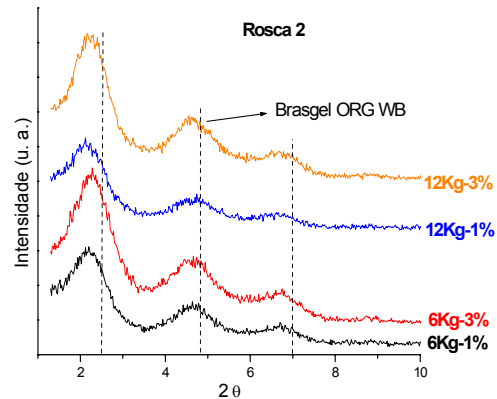
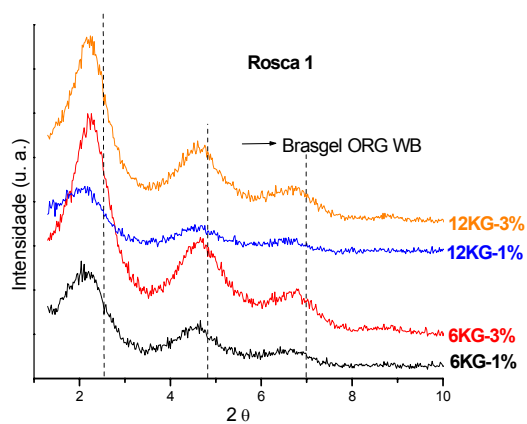
As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os DRX das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofilizada com o tensoativo Praepagen WB. A argila Brasgel PA WB, apresentou três picos de difração em  $2\theta$  de 2,53; 4,8 e 7,0° que correspondem ao espaçamento basal de 34,8; 18,3 e 12,6 Å (Tabela 4.2). Após o processamento do PP H103 e H503, com 1 e 3% de argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagen WB nas seguintes condições de processamento: taxa de alimentação de 6 e 12 kg/h, roscas 1 e 2 com velocidades de 100 e 300 rpm; observa-se que os sistemas com 1 e 3 % de Brasgel ORG WB sofreram deslocamentos dos picos da argila para ângulos  $2\theta$  menores conforme apresentado nas Figuras (4.7 , 4.8 e 4.9), com espaçamento  $d_{(001)}$  maior entre a lamelas da Brasgel ORG WB (Tabela 4.3), mostrando que ocorreu a intercalação do polímero entre as camadas da argila. As linhas pontilhadas nas figuras abaixo representam à posição do picos da argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagen WB.

Em geral, os sistemas com argila organofílica WB mostraram-se independentes do teor de argila organofílica, da configuração e velocidade da rosca, da taxa de alimentação e do índice de fluidez da matriz. Lertwimolnun & Vergnes (2005) também estudaram a influência do compatibilizante e das

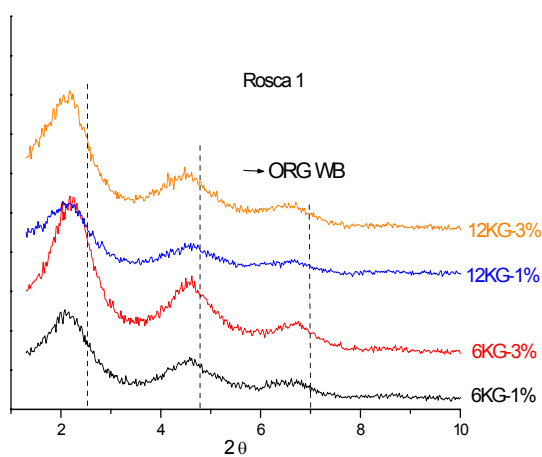
condições de processamento na dispersão das argilas organofílicas em matriz de polipropileno, preparado por extrusão. Os resultados de DRX mostraram que o espaçamento basal  $d_{(001)}$ , ou seja, o processo de intercalação e/ou esfoliação é completamente independente do tempo de mistura, da velocidade da rosca e da taxa de alimentação. E que a intercalação e/ou esfoliação é fortemente influenciada pela adição do agente de compatibilização. O aumento do espaçamento basal de 25,1 para 31,1 Å foi observado com adição de até 15% de PP-g-MA e acima desse valor, ou seja, até 40%, o espaçamento basal  $d_{(001)}$  manteve-se constante. Observou-se ainda por DRX que a posição dos picos não sofreram mudanças significativas em relação a velocidade da rosca (10-115 rpm), taxa de alimentação (4 – 30 kg/h) com espaçamento interlamelar variando-se entre 30,3 e 32,5 Å, indicando que a intercalação independe da velocidade da rosca e da taxa da alimentação. Outros autores, WANG et al. (2004); VERMOGEN et al., (2005); MODESTI et al., (2006); ROHLMANN et al., (2008); HEDAYATI & AREFAZAR (2009) verificaram a influência das condições de processamento na formação de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica, pela técnica de intercalação por fusão e concluíram que as condições de processamento não influenciavam na formação de nanocompósitos. DONG & BHATTACHARYYA (2008); SHARMA et al., (2009) afirmam ainda que a concentração de argila organofílica em até 7% não influencia na formação de nanocompósitos.



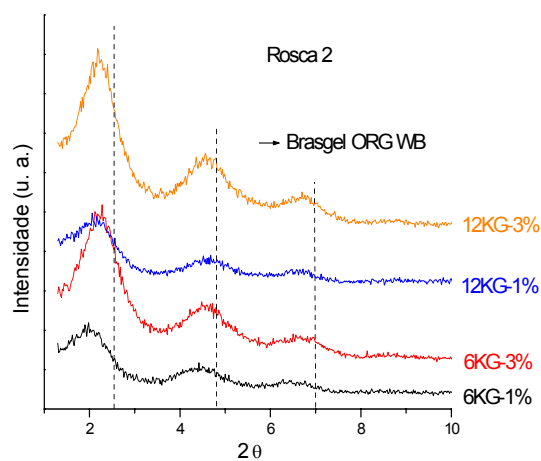
**Figura 4.7** - Difratogramas do PP H103 e H503 com 1% e 3% de argila Brasgel organofílica WB, e velocidade da rosca de 100 e 300 rpm.



**Figura 4.8** - Difratomogramas do PP H503 com 1 e 3% de argila Brasgel organofílica WB, taxa de alimentação de 6 e 12 kg/h com as roscas 1 e 2.



ns



**Tabela 4.3** – Distância interplanar basal da argila Brasgel ORG WB incorporada às matrizes poliméricas PP H103 e H503.

Sistemas		100 rpm							300 rpm				
		2 $\theta$		d <sub>(001)</sub> (Å)					2 $\theta$		d <sub>(001)</sub> (Å)		
<b>H103-1%</b>	<b>2,13</b>	<b>4,66</b>	<b>6,69</b>	<b>41,44</b>	<b>18,94</b>	<b>13,2</b>	2,24	4,66	6,71	39,40	18,94	13,16	
<b>H103-3%</b>	<b>2,21</b>	<b>4,64</b>	<b>6,73</b>	<b>39,94</b>	<b>19,02</b>	<b>13,12</b>	2,28	4,6	6,81	38,71	19,19	12,96	
<b>H503-1%</b>	<b>2,15</b>	<b>4,76</b>	<b>6,59</b>	<b>41,05</b>	<b>18,54</b>	<b>13,40</b>	2,13	4,6	6,67	41,44	19,19	13,24	
<b>H503-3%</b>	<b>2,23</b>	<b>4,6</b>	<b>6,75</b>	<b>39,58</b>	<b>19,19</b>	<b>13,08</b>	2,27	4,6	6,69	38,88	19,19	13,2	

Sistemas		1%							3%				
H503		2 $\theta$		d <sub>(001)</sub> (Å)					2 $\theta$		d <sub>(001)</sub> (Å)		
<b>R1-6</b>	<b>2,17</b>	<b>4,62</b>	<b>6,79</b>	<b>40,67</b>	<b>19,11</b>	<b>13</b>	2,24	4,68	6,81	39,40	18,86	12,96	
<b>R1-12</b>	<b>2,19</b>	<b>4,62</b>	<b>6,63</b>	<b>40,30</b>	<b>19,11</b>	<b>13,32</b>	2,21	4,64	6,73	39,94	19,02	13,12	
<b>R2-6</b>	<b>2,21</b>	<b>4,72</b>	<b>6,81</b>	<b>39,94</b>	<b>18,70</b>	<b>12,96</b>	2,28	4,7	6,78	38,71	18,78	13,02	
<b>R2-12</b>	<b>2,15</b>	<b>4,7</b>	<b>6,65</b>	<b>41,05</b>	<b>18,78</b>	<b>13,28</b>	2,27	4,64	6,79	38,88	19,02	13	

Sistemas		1%							3%				
H103		2 $\theta$		d <sub>(001)</sub> (Å)					2 $\theta$		d <sub>(001)</sub> (Å)		
<b>R1-6</b>	<b>2,14</b>	<b>4,61</b>	<b>6,66</b>	<b>41,24</b>	<b>19,15</b>	<b>13,26</b>	2,22	4,56	6,76	39,76	19,36	13,06	
<b>R1-12</b>	<b>2,16</b>	<b>4,61</b>	<b>6,64</b>	<b>40,86</b>	<b>19,15</b>	<b>13,30</b>	2,2	4,53	6,71	40,12	19,48	13,16	
<b>R2-6</b>	<b>2,01</b>	<b>4,53</b>	<b>6,61</b>	<b>43,91</b>	<b>19,48</b>	<b>13,36</b>	2,27	4,63	6,81	38,88	19,06	12,96	
<b>R2-12</b>	<b>2,15</b>	<b>4,68</b>	<b>6,67</b>	<b>41,05</b>	<b>18,86</b>	<b>13,24</b>	2,21	4,64	6,67	39,94	19,02	13,24	



#### 4.2.1.2 Misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofilizada com o tensoativo Praepagen HY

Com base nos resultados obtidos anteriormente com os sistemas PP/Brasgel PA WB, foi escolhida a rosca 2, duas velocidades de mistura 100 e 300 rpm e uma taxa de alimentação de 12 kg/h. A concentração de argila utilizada foi de 1% em massa. As linhas pontilhadas na Figuras 4.10 representam a posição do pico da argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagen HY.

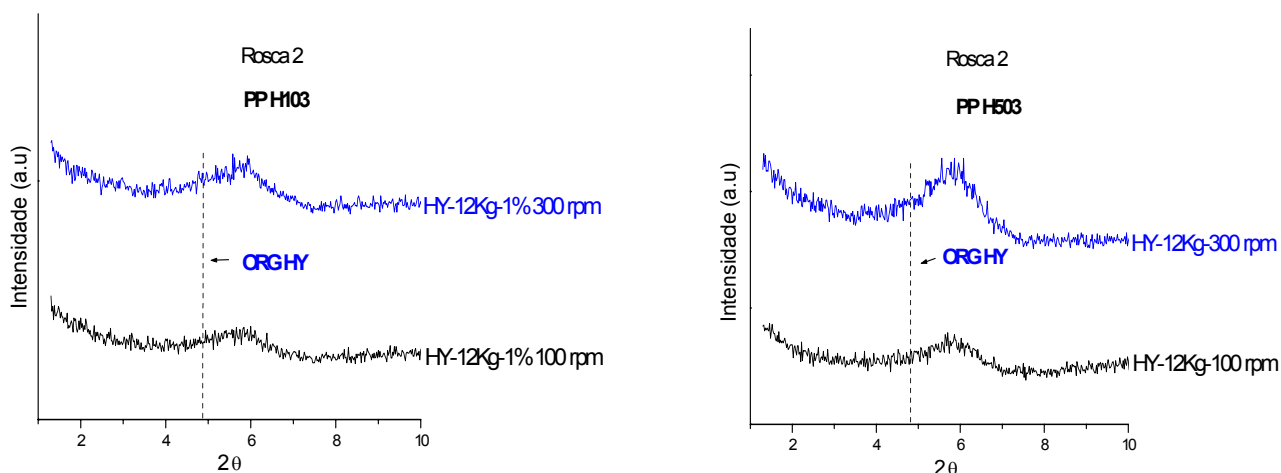
A argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagen HY utilizada nos nanocompósitos apresentou um pico de difração em  $2\theta$  de  $4,8^\circ$  que corresponde a um espaçamento basal de 18,39 Å. Após o processamento na rosca 2 com ambos os polímeros, PP H103 e H503, observa-se que os sistemas com 1 % de argila Brasgel ORG HY (Figura 4.10), sofreram deslocamento dos picos da argila para ângulos  $2\theta$  maiores, com espaçamento  $d_{(001)}$  menor entre a lamelas da argila Brasgel ORG HY (Tabela 4.4), mostrando que não ocorreu a intercalação do polímero entre as camadas da argila. Verifica-se também que não houve influência da velocidade de rosca 100 e 300 rpm e do índice de fluidez da matriz na formação de nanocompósitos.

**Tabela 4.4** – Distância interplanar basal da argila Brasgel ORG HY incorporada às matrizes poliméricas PP H103 e PP H503.

Sistemas PP/Brasgel ORG HY	$2\theta$	$d_{(001)}(\text{Å})$
H103- R2-12Kg/h -1%ORG HY – 300 rpm	5,87	15,04
H103- R2-12Kg/h -1%ORG HY – 100 rpm	5,85	15,09
H503- R2-12Kg/h -1%ORG HY – 300 rpm	5,87	15,04
H503- R2-12Kg/h -1%ORG HY – 100 rpm	5,89	15

A diminuição do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) para os sistemas com a argila organofílica HY, evidenciada pelo deslocamento de  $2\theta$  para ângulos maiores, deve-se provavelmente a instabilidade térmica inferior do tensoativo Praepagen HY. Este comportamento pode estar relacionado a um número inferior de carbono presente na estrutura química do tensoativo Praepagen HY, bem

como da quantidade de matéria ativa que é de 40%. Os resultados de TG evidenciaram que o Praepagen HY apresentou na temperatura de processamento (200°C) uma perda de massa de 57%. A grande perda de massa do Praepagen HY nas etapas de processamento: preparação do concentrado (Mixer), na incorporação do concentrado (argila/polímero) à matriz polimérica (extrusora) e na preparação dos corpos de prova (injeção), pode ter provocado um colapso das lamelas da argila. Nesse caso, não há a indicação de uma estrutura de nanocompósitos e sim uma estrutura de um microcompósito devido ao colapso das lamelas de argila. YOON et al., (2001) verificaram este efeito em nanocompósitos de PS. A intercalação ocorrida a 210°C, verificada por DR X, diminuiu com o tempo. Como não houve indícios de decomposição do tensoativo, provavelmente este migrou para o exterior da argila porque a intercalação deixou de ser termodinamicamente estável. É possível que para esta temperatura, a entropia pelo deconfinamento das moléculas seja maior que a energia das ligações iônicas do tensoativo com a superfície da argila. SHARMA et al., (2008) estudando os efeitos físico-mecânico, térmicos e morfológicos de polipropileno/argila organofílica, chegaram à conclusão que a formação dos nanocompósitos depende do tipo de tensoativo utilizado. Esta dependência vai da afinidade química do tensoativo com a matriz polimérica, do número de átomos de carbono na estrutura química do tensoativo e da estabilidade térmica do tensoativo nas condições de processamento. Os difratogramas de DR-X sugerem que para os sistemas preparados com a Brasgel ORG HY, sob todas as condições estudadas, não houve a formação de um nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada e sim uma estrutura de um microcompósito.



**Figura 4.10** - Difratogramas do PP H103 e PP H503 com 1% de argila organofílica HY, taxa de alimentação de 12 Kg/h, para a rosca 2 com velocidades de 100 e 300 rpm.

#### 4.2.1.3 Misturas de PP H503 com Brasgel PA organofilizada com o tensoativo não iônico Imidazolina

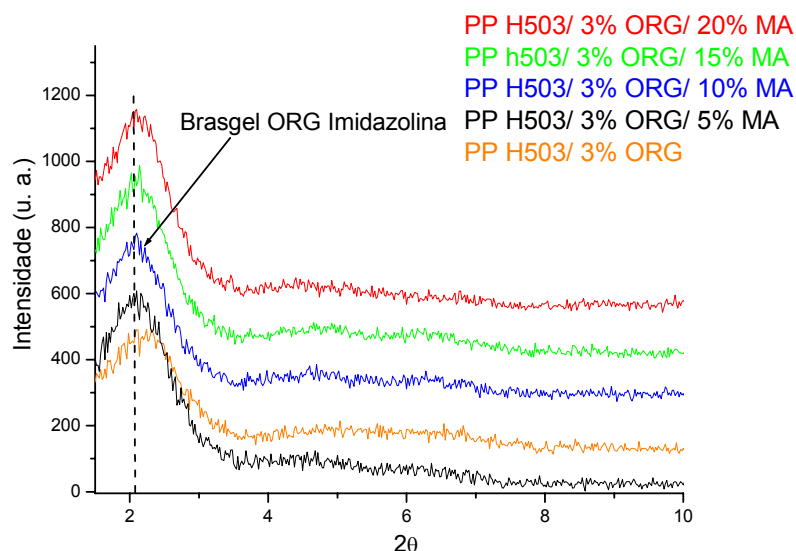
Com base nos resultados obtidos anteriormente, onde se verificou que houve pouca influência das variáveis de processo da extrusora rosca dupla co-rotacional, foi utilizada para estes sistemas uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional com velocidade de mistura de 60 rpm e alimentação controlada. A matriz utilizada foi o PP H503 e a concentração de argila Brasgel ORG Imidazolina foi de 3% em massa e de compatibilizante PP-g-MA foi de 5, 10, 15 e 20% em massa. A linha pontilhada na Figura 4.11 representa a posição do pico da argila Brasgel PA modificada com o tensoativo não iônico Imidazolina.

A argila Brasgel PA modificada com o tensoativo não iônico Imidazolina utilizada nos nanocompósitos, apresentou dois picos de difração em  $2\theta$  de  $2,07^\circ$  e  $4,49^\circ$  que correspondem ao espaçamento basal de 42,64 e 19,66 Å, respectivamente. Após o processamento do PP H503 com 3% de argila organofílica e concentração de PP-g-MA de 0 a 20% (Figura 4.11) os picos da argila organofílica não sofreram deslocamentos significativos, apresentando espaçamento basal ( $d_{001}$ ) semelhante ao da argila organofílica (Tabela 4.5 e 4.2). Foi observado para o sistema sem compatibilizante um deslocamento do pico da argila organofílica para ângulo  $2\theta$  igual a  $2,34^\circ$  e espaçamento basal

de 37,72 Å. Este deslocamento do pico para ângulo maior pode ser atribuído a uma compactação da argila após o processamento (PAIVA et al., 2006).

Em geral, os sistemas preparados com argila Brasgel PA ORG Imidazolina apresentaram uma estrutura intercalada, influenciados pela presença do PP-g-MA, não apresentando mudanças significativas quanto à concentração de 5 a 20% de compatibilizante no sistema. LERTWIMOLNUM et al., (2005) verificaram a influência do compatibilizante e condições de processamento na dispersão da argila no polipropileno. Os resultados mostraram que o sistema com 0% de PP-g-MA não mostrou nenhum aumento significativo no espaçamento basal ( $d_{001}$ ) após a mistura, indicando que não houve intercalação do PP nas lamelas da argila. Em contrapartida, os sistemas preparados com PP-g-MA mostraram um deslocamento do pico da argila para ângulos menores indicando o aumento da distância interlamelar pela intercalação do polímero. O espaçamento interlamelar aumentou progressivamente, de 28,3 para 31,1 Å com 5% e 15% em massa de PP-g-MA, respectivamente. No entanto, na faixa de 15-25% em massa de compatibilizante, nenhum aumento significativo no espaçamento interlamelar foi observado.

O DRX sugere para os sistemas preparados com Brasgel ORG Imidazolina a formação de um nanocompósito com estrutura intercalada para esta condição de processo.



**Figura 4.11** - Difratograma do PP H503 com 3% e de argila Brasgel PA organofílica com Imidazolina, extrusora dupla rosca contra-rotacional com velocidade de 60 rpm.

**Tabela 4.5** - Distância interplanar basal do sistema PP H503/Brasgel ORG Imidazolina (3%)/ PP-g-MA.

Sistemas PP/ORG Imidazolina/PP-g-MA	2 $\theta$	d <sub>(001)</sub> (Å)
Brasgel Imidazolina/MA 0%	2,34	37,72
Brasgel Imidazolina/MA 5%	2,15	41,05
Brasgel Imidazolina/MA 10%	2,08	42,43
Brasgel Imidazolina/MA 15%	2,10	42,03
Brasgel Imidazolina/MA 20%	2,19	40,30

#### 4.2.1.4 Misturas de PP H503 com Cloisite organofílica com o tensoativo não iônico Imidazolina

Para estas misturas, igualmente aos sistemas anteriores, foi utilizada uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional com velocidade de mistura de 60 rpm e alimentação controlada. A matriz utilizada foi o PP H503 e a concentração de argila Cloisite ORG Imidazolina foi de 3% em peso e de compatibilizante PP-g-MA de 5, 10, 15 e 20% em peso.

A argila Cloisite Na<sup>+</sup> modificada com o tensoativo não iônico Imidazolina utilizada nos nanocompósitos, apresentou picos de difração em 2 $\theta$  de 1,89; 4,2

e 6,5° que correspondeu aos espaçamentos basais de 46,7; 21,02 e 12,61 Å, respectivamente (ver Tabela 4.2). Após o processamento do PP H503 com 3% de argila organofílica e concentração de PP-g-MA de 0 a 20% (Figura 4.12) os picos da argila organofílica apresentaram agora dois picos de difração e deslocamentos para ângulos maiores com espaçamento basal ( $d_{001}$ ) semelhante entre si (Tabela 4.6). As linhas pontilhadas na Figura 4.12 representam a posição do pico da argila Cloisite modificada com o tensoativo não iônico Imidazolina.

**Tabela 4.6 – Distância interplanar basal do sistema PP H503/Cloisite ORG Imidazolina (3%)/ PP-g-MA.**

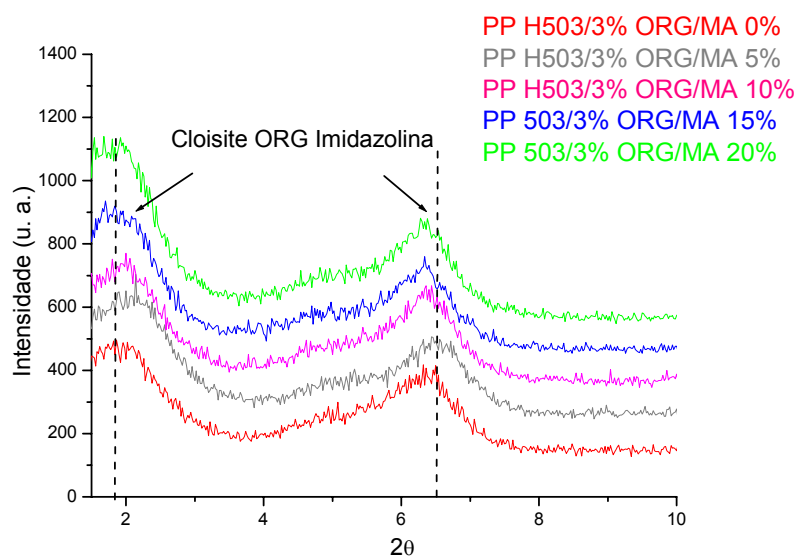
Sistemas PP/ORG Imidazolina/PP-g-MA	2 $\theta$		$d_{(001)}$ (Å)	
Cloisite Imidazolina/MA 0%	1,91	6,34	46,21	13,92
Cloisite Imidazolina/MA 5%	1,87	6,33	47,20	13,95
Cloisite Imidazolina/MA 10%	2,01	6,36	43,91	13,88
Cloisite Imidazolina/MA 15%	2,20	6,58	40,12	13,42
Cloisite Imidazolina/MA 20%	1,87	6,39	47,20	13,82

O desaparecimento do segundo pico de difração observado na argila organofílica 4,2° com espaçamento basal de 21,02 Å, sugere que ocorreu a esfoliação de uma parte da argila ou parte do tensoativo “saiu” ou “degradou” e as partículas de argila colapsaram. PAIVA et al., (2006), também relataram a existência de picos secundários em seu trabalho. Eles observaram em nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica preparados por extrusão um pico a 3,74° correspondente a um espaçamento basal de 23,6 Å, e um segundo pico de 7,44°. Após o processamento por extrusão, o sistema contendo 5% de argila ocorreu o desaparecimento do primeiro pico de difração, mas o segundo pico foi observado a 6,64° com espaçamento de 13,3 Å sugerindo uma esfoliação parcial do nanocompósito. Portanto o DRX mostrou que para as amostras obtidas com a argila Cloisite ORG Imidazolina houve a formação de sistema com uma morfologia com aglomerados – microcompósito e com estrutura intercalada e parte esfoliada.

Castel et al., 2009 estudaram a influência dos agentes compatibilizantes na morfologia e viscoelasticidade dos nanocompósitos PP/MMT. Os resultados de DRX evidenciaram que os picos observados correspondem a reflexões do

plano ( $d_{001}$ ) da estrutura da MMT. O espaçamento interlamelar da Cloisite 15A foi de 33 Å antes da incorporação no polímero. No sistema PP/MMT, o DRX não exibiu aumento significativo no espaçamento interlamelar (32 Å após a mistura). Este comportamento sugeriu que o polímero não intercalou entre as lamelas mesmo utilizando uma argila organofílica. Com a adição de 3% de compatibilizante (EVA e EVOH) houve um aumento no espaçamento interlamelar de 37 e 45 Å, respectivamente. Este aumento indicou que o PP intercalou entre as lamelas da argila e foi favorecida pela interação entre os grupos polares dos compatibilizantes com a superfície da argila.

Outros autores (LEE et al., 2004; LOPEZ et al., 2003) estudando nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica, pela técnica de intercalação por fusão, também concluíram que a adição de um compatibilizante favoreceu a intercalação do polímero entre as lamelas da argila.

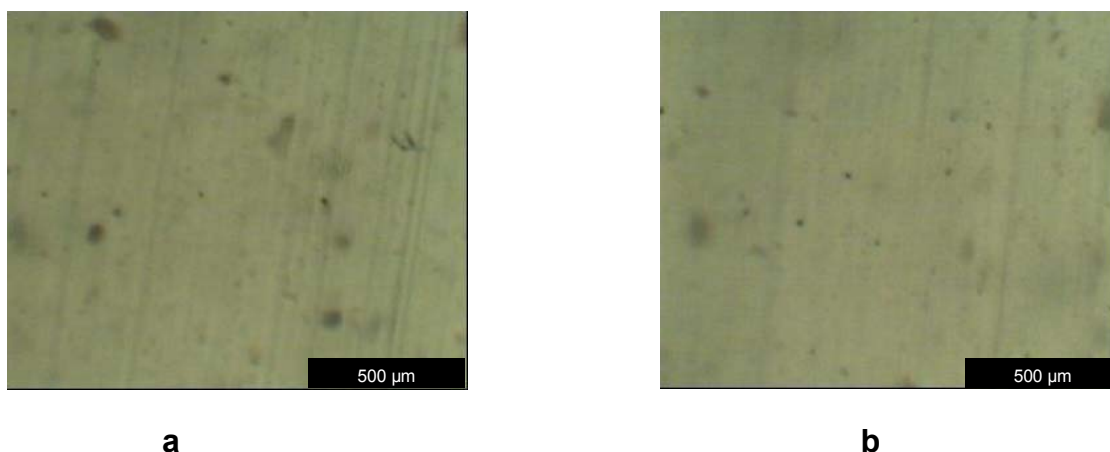


**Figura 4.12** - Difratoograma do PP H503 com 3% e de argila Cloisite ORG Imidazolina, extrusora dupla rosca contra-rotacional com velocidade de 60 rpm.

## 4.2.2 Microscopia óptica

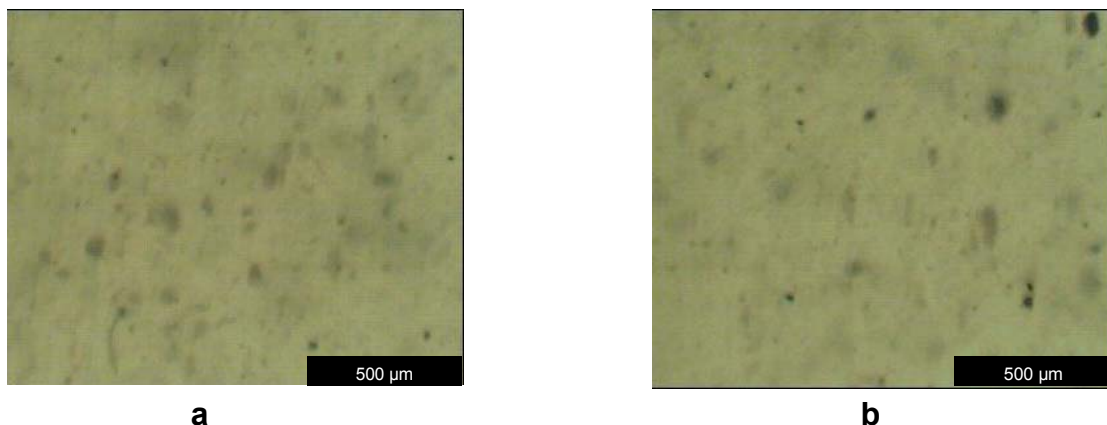
### 4.2.2.1 Microscopia óptica (MO) das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB

As Figuras 4.13 a 4.15 apresentam as fotomicrografias ópticas observadas em corpos de prova de tração dos sistemas PP H103 e H503 com teores de 1% e 3% em massa de argila Brasgel PA WB, processadas com as roscas 1 e 2 a 100 e 300 rpm e 6 e 12 kg/h. Visualmente a “olho nu” não é perceptível a presença de aglomerados de partículas nos corpos de prova após moldagem por injeção. Portanto, por meio da microscopia ótica, em todas as fotos observa-se a presença partículas e/ou aglomerados de partículas com tamanhos variados e bem distribuídos na matriz de polipropileno. Percebem-se pouca quantidade com tamanhos em torno de 50 $\mu$ m, ou seja, abaixo da abertura da malha 200 (74 $\mu$ m) e muitas com tamanhos inferiores a 50 $\mu$ m. Embora não esteja mostrado nas fotos, o padrão morfológico observado no estereomicroscópio é igual ao longo da espessura do corpo de prova. Quanto as variáveis estudadas, em geral não se observa grandes diferenças nesta escala em relação ao tipo de rosca utilizada, viscosidade da matriz polimérica, condições de processo e concentração de argila.

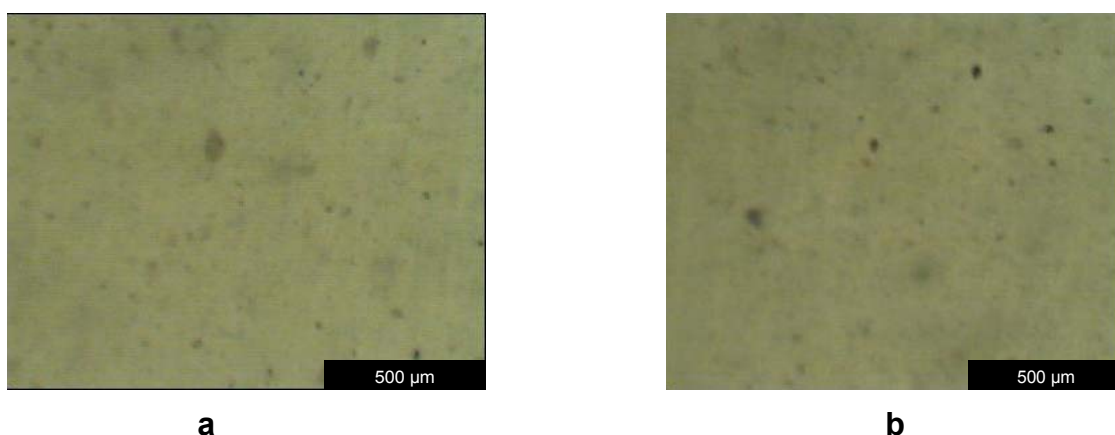


**Figura 4.13** – Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 1 com velocidade de 100 rpm.





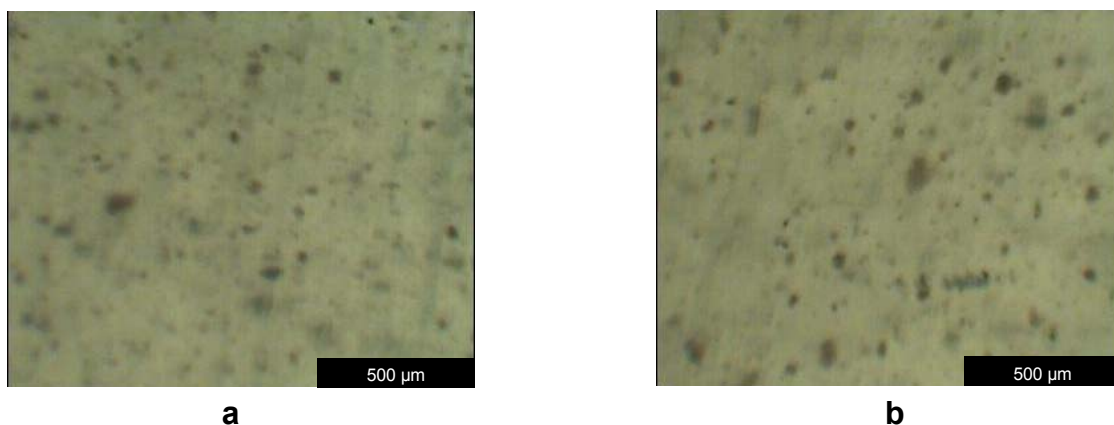
**Figura 4.14** – Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 6 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.



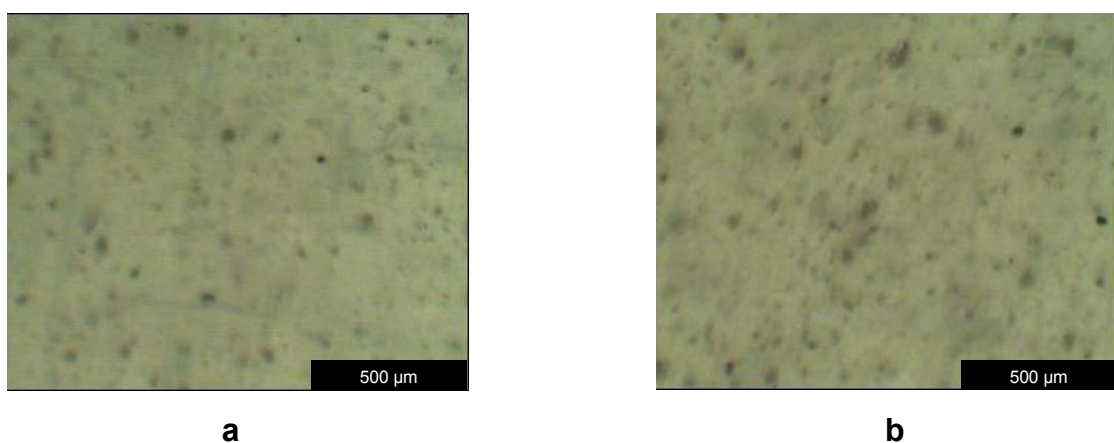
**Figura 4.15** – Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 300 rpm.

#### **4.2.2.2 Microscopia óptica das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen HY**

As Figuras 4.16 a 4.17 apresentam as fotomicrografias ópticas observadas em corpos de prova de tração dos sistemas PP H103 e H503 com teor de 1% em massa de argila Brasgel PA HY, processadas com a roscas 2 com 100 e 300 rpm e 12 kg/h. Observa-se a presença de aglomerados de partículas com tamanhos variados e bem distribuídos na matriz de polipropileno. Porém, observa-se uma quantidade maior com tamanhos em torno de 50μm e com apenas 1% de argila, o que significa que a argila Brasgel HY não dispersou bem na matriz de PP.



**Figura 4.16** – Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG HY, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.

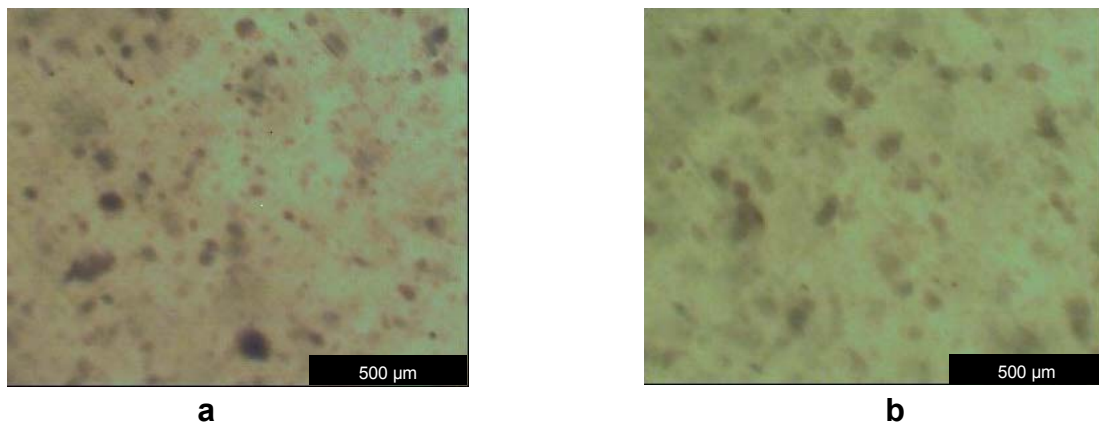


**Figura 4.17** – Fotomicrografias óptica do PP H103 (a) e H503 (b) com 1% de Brasgel ORG HY, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 300 rpm.

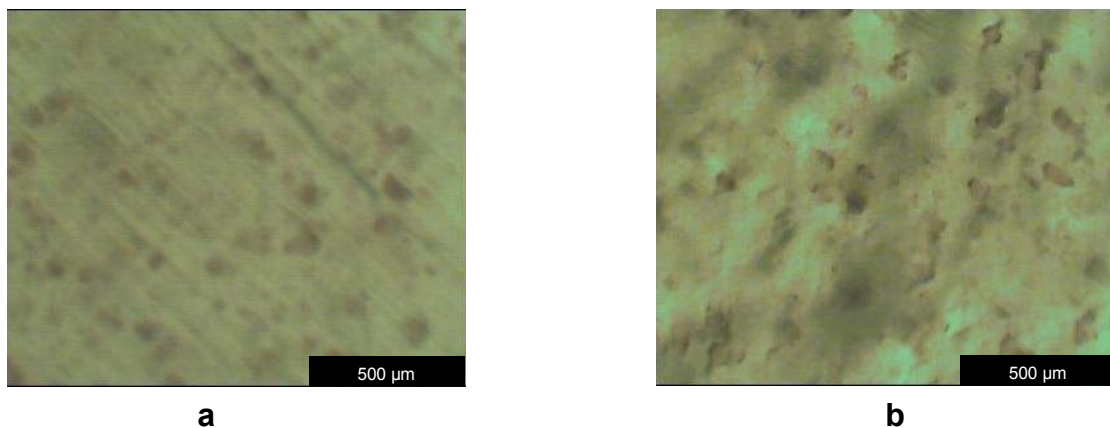
#### **4.2.2.3 Microscopia óptica das misturas de PP H503 com Brasgel PA e Cloisite organofilizada com o tensoativo não iônico Imidazolina**

As Figuras 4.18 a 4.19 apresentam as fotomicrografias ópticas observadas em corpos de prova de tração dos sistemas PP H503 com teor de 3% em peso de argila Brasgel PA e Cloisite Na<sup>+</sup> organofilizadas com o tensoativo não iônico imidazolina. Foi variada a concentração de compatibilizante PP-g-MA entre 5 a 20% em peso e, as misturas foram processadas em extrusora dupla rosca contra-rotacional a 60 rpm. Observa-se a presença de aglomerados de partículas com tamanhos variados e bem distribuídos na matriz de polipropileno. Porém, observa-se uma quantidade

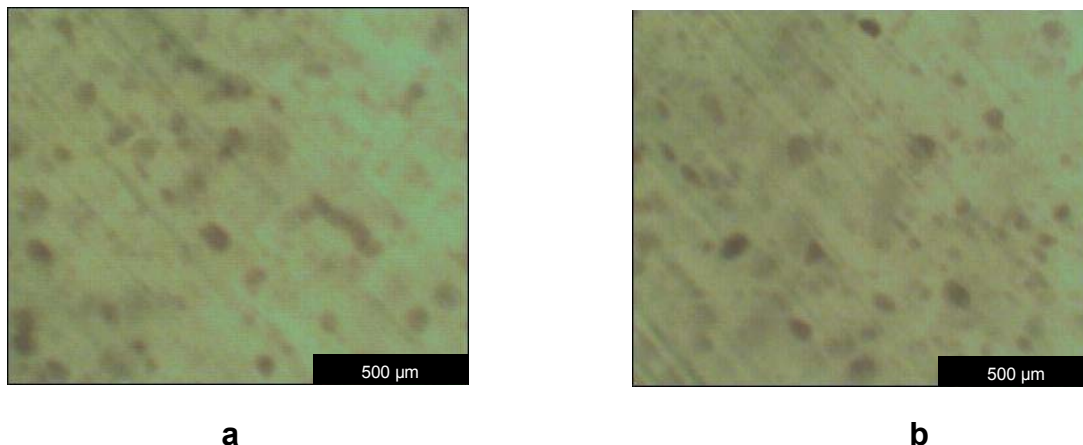
maior com tamanhos em torno de 50 $\mu$ m o que significa que ambas as argilas não dispersaram totalmente na matriz. O teor de compatibilizante PP-g-MA em até 20% não influenciou na dispersão das argilas Brasgel PA e Cloisite Na<sup>+</sup> modificadas com o tensoativo não iônico imidazolina, pelo menos quando observado nesta escala. Na literatura outros autores (HWANG et al., 2009; KIM et al., 2009; HEDAYATI & AREFAZAR, 2009) verificaram que a o teor de PP-g-MA influencia na dispersão, ou seja, quanto maior o teor de PP-g-MA menores os tamanhos de partículas obtidos.



**Figura 4.18** - Fotomicrografias óptica das misturas de PP H503 com Brasgel PA (a) e Cloisite (b) organofilizada com o tensoativo não iônico Imidazolina sem o compatibilizante PP-g-MA.



**Figura 4.19** - Fotomicrografias óptica das misturas de PP H503 com Brasgel PA (a) e Cloisite (b) organofilizada com o tensoativo não iônico Imidazolina com 10% de PP-g-MA

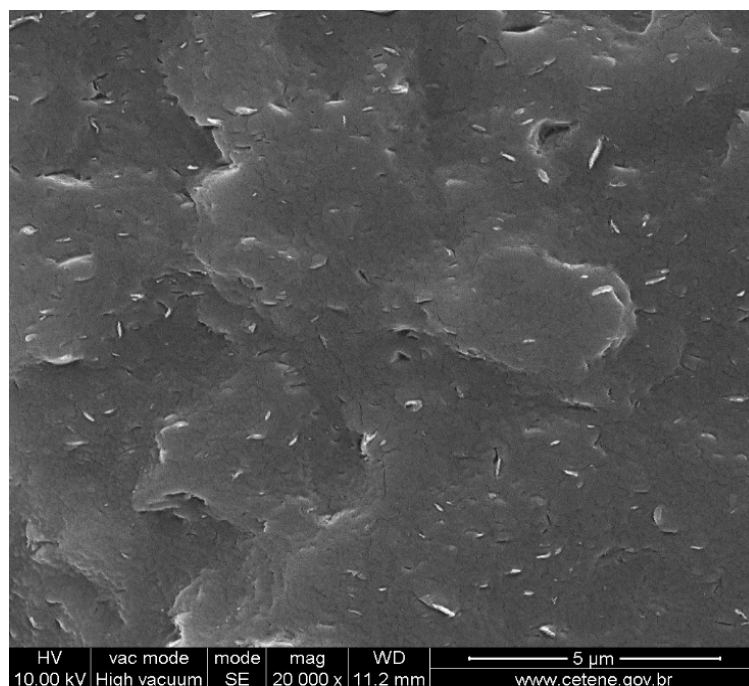


**Figura 4.20** - Fotomicrografias óptica das misturas de PP H503 com Brasgel PA (a) e Cloisite (b) organofílica com o tensoativo não iônico Imidazolina com 20% de PP-g-MA.

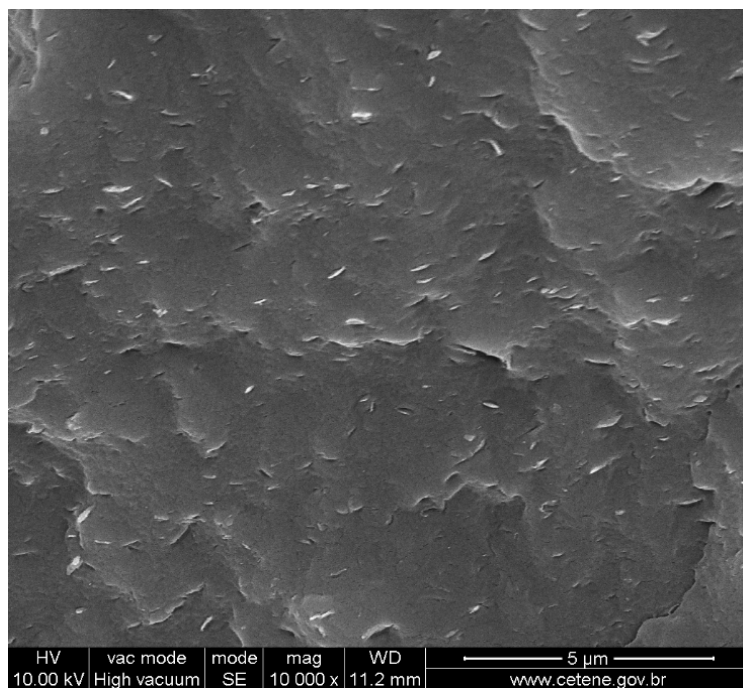
#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.21 apresenta as fotomicrografias observadas na superfície de fratura de corpos de prova de impacto do sistema PP H503 com teor de 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 300 rpm. Observa-se a presença partículas com tamanhos entre 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$  (100 – 500 nm) bem distribuídas na matriz de polipropileno. Nesta escala não se percebe aglomerados, como visto na Figura 4.15(b) para esta amostra, ou seja, isto sugere que se deve analisar o material com várias técnicas microscópicas para não se ter equívoco na interpretação morfológica real do nanocompósitos formado, caso a morfologia seja observada por apenas uma técnica.

Na literatura outros autores (KIM et al., 2008; HWANG et al., 2009) observaram que as partículas dispersas em matrizes de PP apresentam esta mesma ordem de grandeza.



(a)



(b)

**Figura 4.21** – Fotomicrografias de MEV do PP H503 (a) e (b) com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 300 rpm.

#### **4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

##### **4.2.4.1 Microscopia eletrônica do PP H103 e H503 com Brasgel PA organofilizada com o tensoativo Praepagen WB**

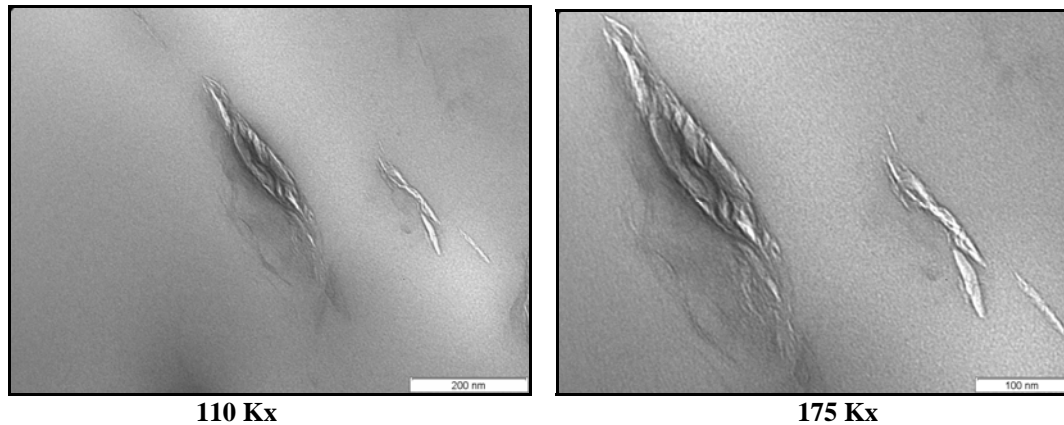
A microscopia eletrônica de transmissão permite analisar numa escala menor detalhes da morfologia dos nanocompósitos não vistas por microscopia ótica e de varredura. As Figuras 4.22 a 4.26 apresentam as micrografias dos sistemas PP/ORG WB com teores de 1% e 3% em massa de argila.

A partir das micrografias observa-se a formação de tactóides e a presença de partículas dispersas. Os tactóides são constituídos de regiões escuras que representam partículas de argila empilhadas e de regiões mais claras que representam a matriz de polipropileno intercalada, ou seja, moléculas de polipropileno foram difundidas (intercaladas) entre as lamelas de argila durante o processamento. As micrografias do sistema PPH103/R1/3%/100 rpm (Figura 4.22) apresentam uma morfologia composta de lamelas de argila intercalada na matriz polimérica. O sistema PPH503/R2/3%/100 rpm (Figura 4.23) apresenta uma morfologia composta de aglomerados de partículas de argila (tactóides). Já os sistemas PPH503/R2/3%/100 rpm, PPH503/R2/1%ORG/100 rpm e PPH103/R2/1%ORG/100 rpm (figuras 4.24; 4.25 e 4.26) exibiram uma morfologia composta de lamelas intercaladas e algumas partículas isoladas, caracterizando esfoliação. Nestas micrografias de MET observa-se que a rosca 2 (mais elementos de mistura) promoveu uma maior intercalação e esfoliação das partículas de argila pela matriz polimérica. OLIVEIRA et al., (2006) estudaram o efeito das condições de processamento nas propriedades de nanocompósitos com PP. Foram utilizadas duas matrizes H503 e H301 com IF 3,5 e 10 g/min. respectivamente, como também três perfis de roscas foram adotados para o processamento do material. Os resultados de MET evidenciaram que parte da argila encontrava-se delaminada na matriz polimérica, e que o grau de delaminação foi fortemente influenciado pelo perfil de rosca empregado no processamento. Observou-se também que este efeito foi mais acentuado quando utilizada a matriz polimérica de menor índice de fluidez. RATINAC et al., (2006) e FURLAN et al., (2007) estudando o efeito das condições de

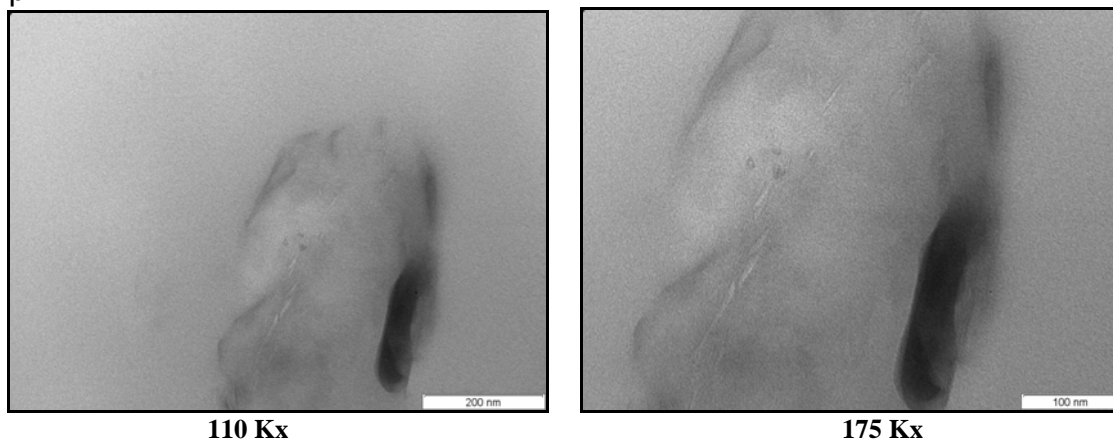


processamento na formação de nanocompósitos obtiveram nanocompósitos com estrutura morfológica predominantemente intercalada.

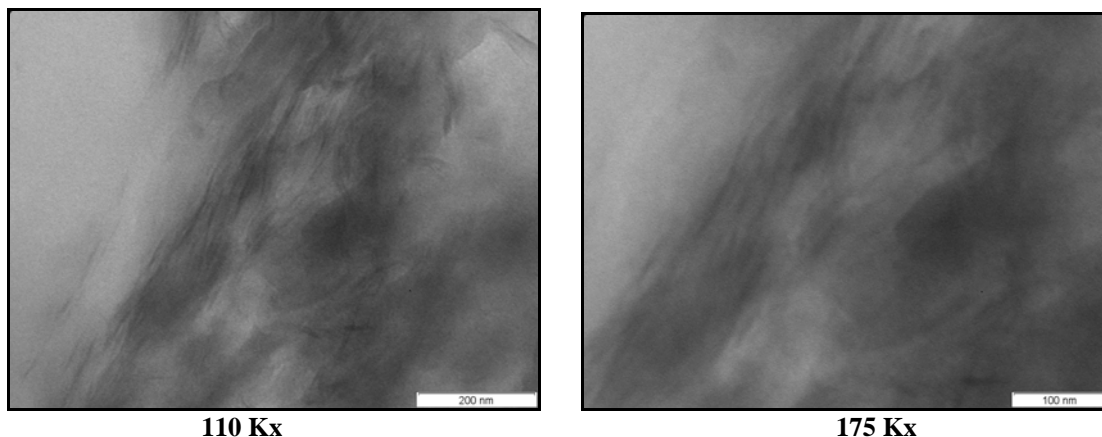
Portanto, para os sistemas utilizados neste trabalho, o processamento por extrusão na rosca 2 promoveu o cisalhamento onde foi possível obter esfoliação das lamelas de argila.



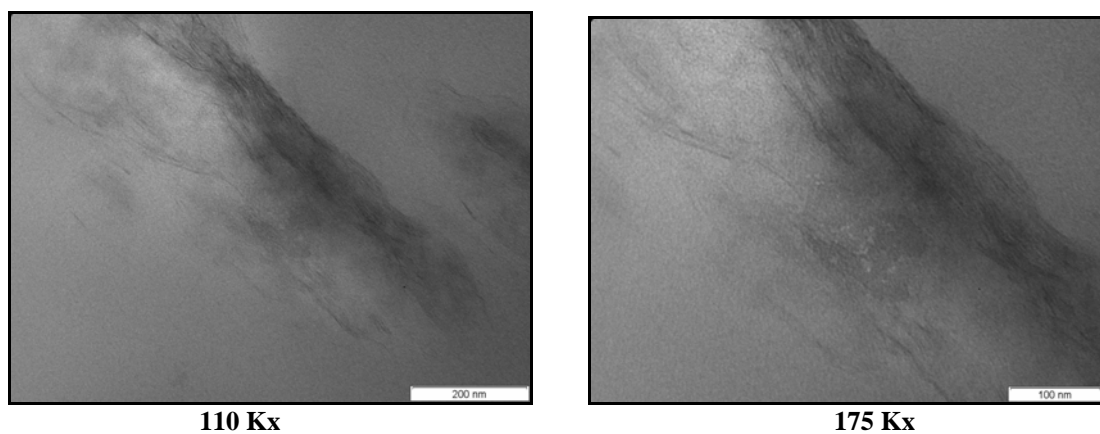
**Figura 4.22** – Fotomicrografias de MET do PP H103 com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 1 com velocidade de 100 rpm.



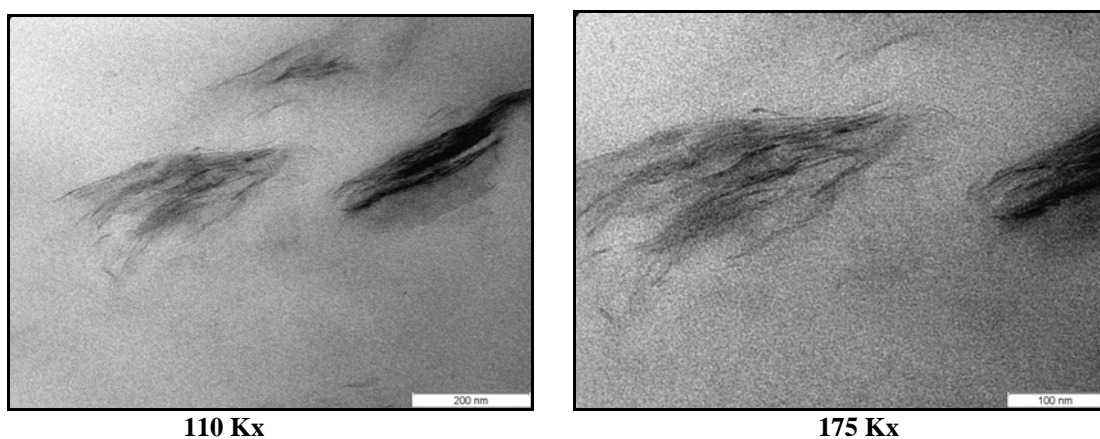
**Figura 4.23** – Fotomicrografias de MET do PP H503 com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12Kg/h, para a rosca 1 com velocidade de 100 rpm.



**Figura 4.24** – Fotomicrografias de MET do PP H503 com 3% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12Kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.



**Figura 4.25** – Fotomicrografias de MET do PP H503 com 1% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12Kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.

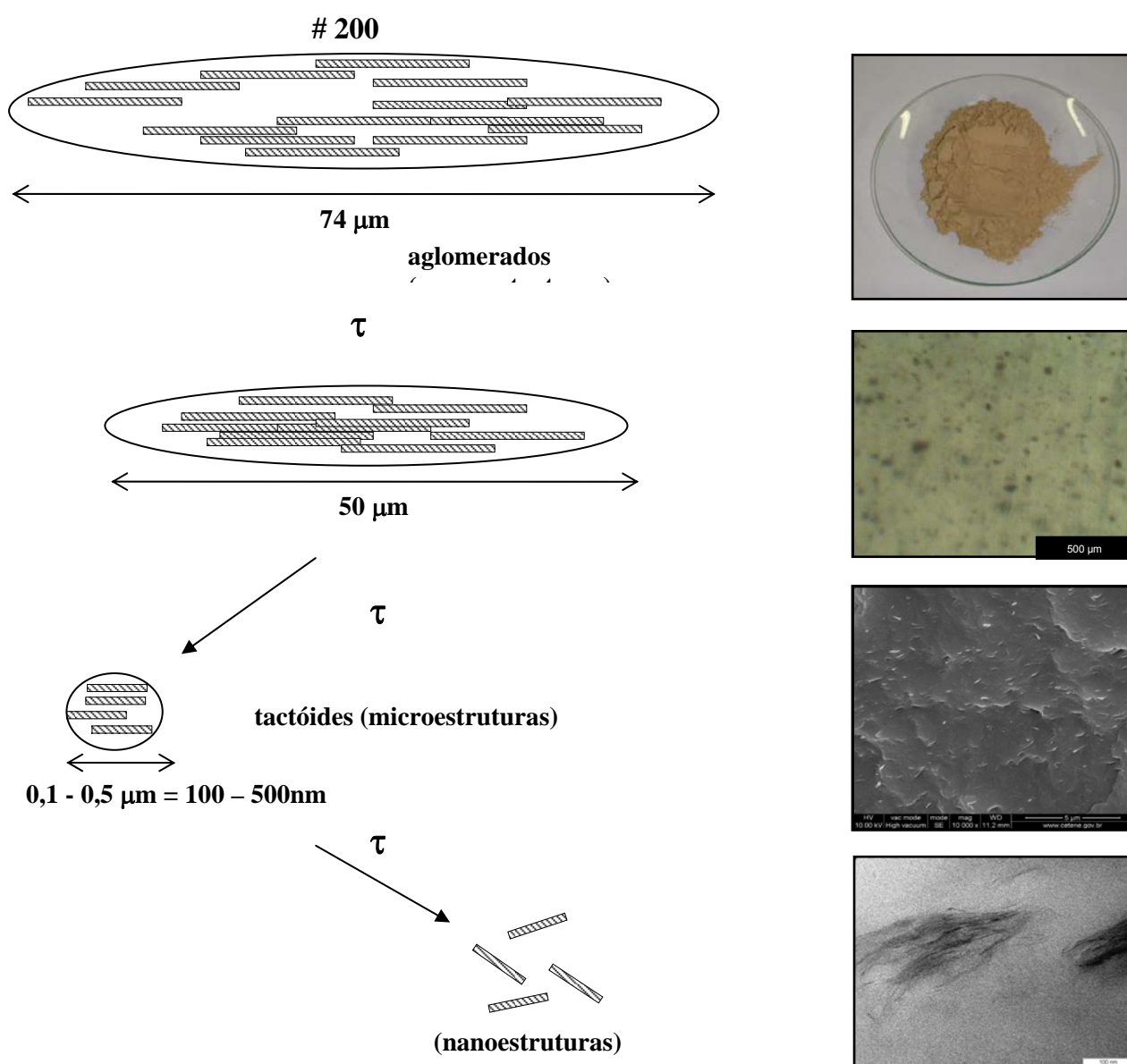


**Figura 4.26** – Fotomicrografias de MET do PP H503 com 1% de Brasgel ORG WB, taxa de alimentação de 12 kg/h, para a rosca 2 com velocidade de 100 rpm.



#### 4.2.4.1.1 Esquema proposto da formação morfológica mista dos nanocompósitos obtidos

Com base nas observações das micrografias obtidas por meio da microscopia ótica e eletrônica de varredura e transmissão, é possível inferir para os sistemas estudados nesta pesquisa que o padrão morfológico desenvolvido é composto por uma mistura de aglomerados de partículas com tamanhos de até 50 $\mu$ m (macroestruturas); tactóides (grupo de partículas intercaladas) de até 500nm (microestruturas) e partículas dispersas ou esfoliadas com comprimentos de até 200nm (nanoestruturas), conforme esquema mostrado abaixo.



**Figura 4.27** – Representação esquemática da morfologia mista dos nanocompósitos obtidos.

#### **4.2.5 Termogravimetria (TG)**

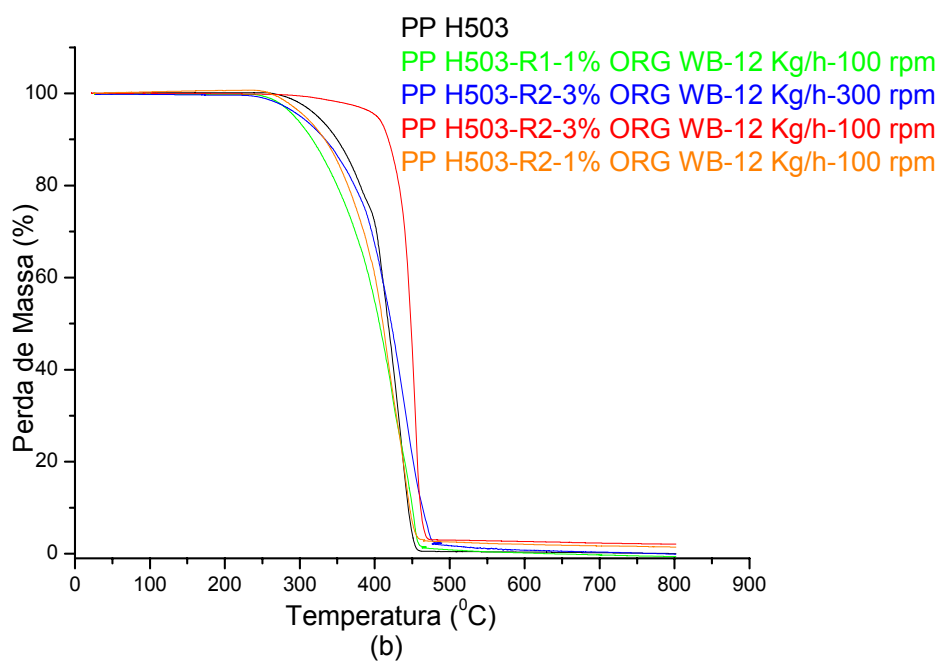
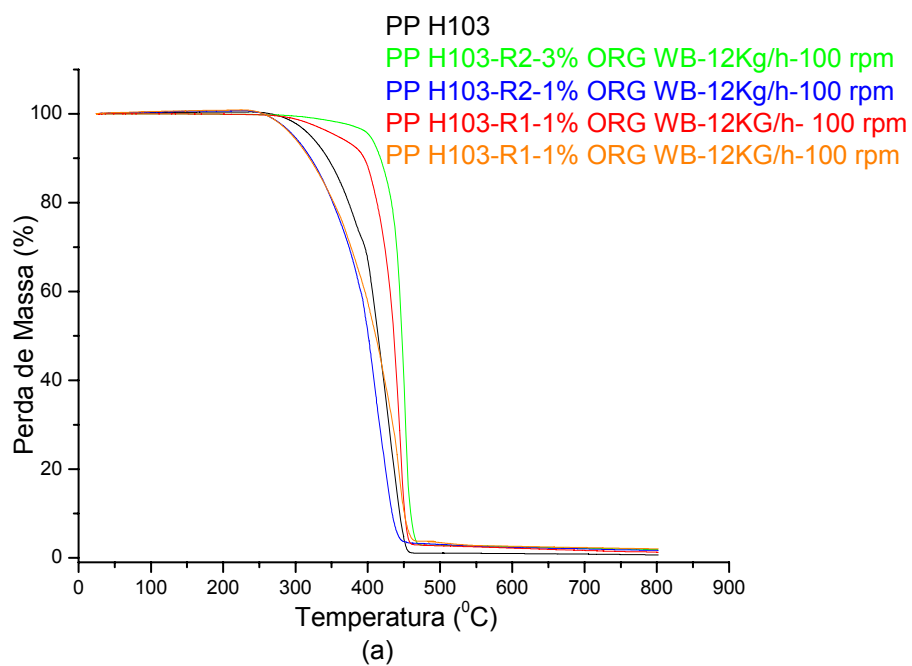
##### **4.2.5.1 - Análise termogravimétrica das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofilizada com o tensoativo Praepagen WB**

As Figuras 4.28a e 4.28b apresentam as curvas termogravimétricas do PP H103 e H503 puro e dos sistemas PP/ Brasgel ORG WB com 1 e 3 % de argila organofílica. As análises foram realizadas com faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente a 800°C com taxa de aquecimento de 12,5°C/min. em atmosfera de nitrogênio. Por esse estudo foi possível analisar o comportamento térmico do PP quando processado em diferentes condições. No caso dos sistemas preparados com o PP H103 (Figura 4.28a), observa-se que a temperatura inicial de perda de massa (tomada no início do declínio da curva de TG por meio do software Origin) para as amostras processadas com a rosca 2 foi superior ao PP puro (Tabela 4.7). Provavelmente o maior grau de intercalação das argilas pelo polímero favoreceu a uma estabilidade térmica maior em relação ao PP H103. Na Figura 4.28b, os sistemas com PP H503 com 1 e 3% de argila organofílica apresentaram menor estabilidade térmica em relação ao PP exceto para o sistema H503-R2-3% Brasgel ORG WB -12 kg/h-100 rpm com temperatura inicial de perda de 315,7°C. Provavelmente, a rosca 2 promoveu uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica de PP H503 e o tempo de residência maior contribuiu para esse comportamento ser diferente do mesmo sistema com 300 rpm.

Araújo et al., (2007) estudaram o efeito das argilas organofílicas no processamento térmico de PE/nanocompósitos. Foram utilizados quatro tipos de tensoativos para a organofilização da argila montmorilonita. Os resultados de TG evidenciaram que os sistemas com argila organofílica tinham uma maior estabilidade térmica em relação ao PE puro. HWANG et al., (2009) atribuíram o aumento na temperatura de degradação do PP a uma enorme ação interfacial entre o polímero e as nanopartículas de argila, uma vez que a argila comporta-se como material térmico de barreira.

**Tabela 4.7** – Valores da temperatura correspondente à máxima taxa de degradação, obtidos das curvas de TG dos sistemas preparados com argila Brasgel ORG WB e taxa de alimentação de 12 kg/h

<b>MATERIAL</b>	<b>Temperatura inicial de degradação (°C)</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>Temperatura inicial de degradação (°C)</b>
<b>PP H103</b>	<b>272,5</b>	<b>PP H503</b>	<b>270,0</b>
R2-3% ORG-100 rpm	345,5	R1-1% ORG-100 rpm	241,8
R2-1% ORG-100 rpm	290,4	R2-3% ORG-300 rpm	239,3
R1-1% ORG-100 rpm	249,8	R2-3% ORG-100 rpm	315,7
R1-1% ORG-100 rpm	249,7	R2-1% ORG-100 rpm	255,4



**Figura 4.28** - Curvas termogravimétricas dos sistemas com Brasgel ORG WB com PP H103 (a) e H503 (b) em atmosfera de nitrogênio a 12,5°C/ min.

#### **4.2.5.2 - Análise termogravimétrica do PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen HY**

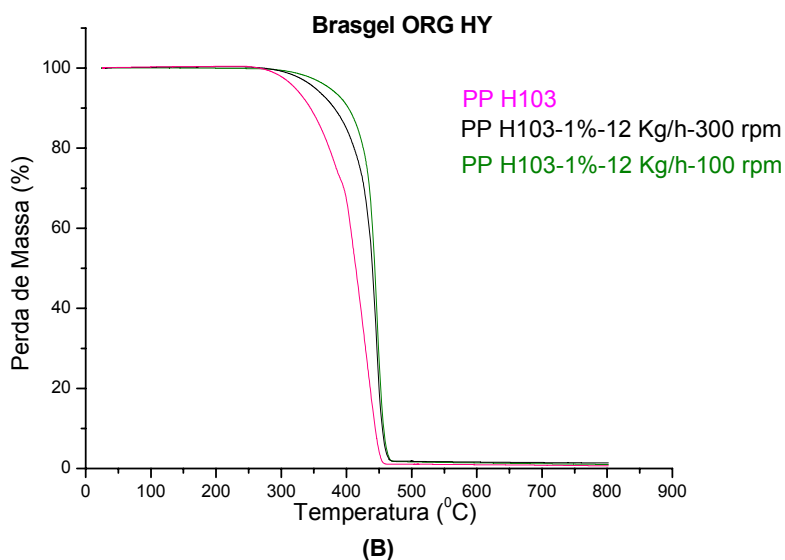
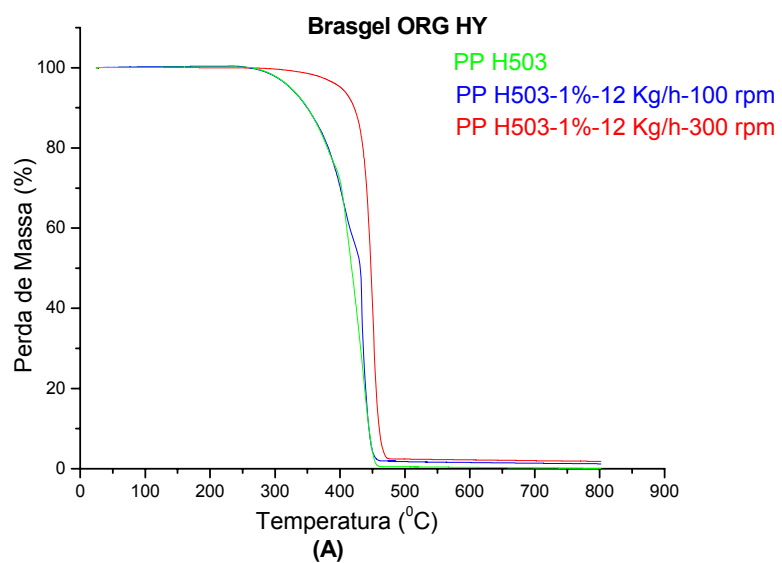
A Figura 4.29 apresenta o gráfico de análise termogravimétrica do PP H503 puro e dos sistemas com 1% em peso de argila Brasgel ORG HY. As análises foram realizadas com faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente a 800°C, taxa de aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de nitrogênio. Observa-se que a temperatura inicial de perda de massa para todas as amostras não foi menor que 270°C (Tabela 4.8). Os sistemas contendo 1 % de argila organofílica HY, em geral apresentaram uma estabilidade térmica maior em relação ao PP puro. Provavelmente, o sal orgânico contribuiu para esse comportamento tendo em vista que os sistemas preparados com a argila organofílica WB nas mesmas condições apresentaram resultados ligeiramente inferiores, Figura 4.28 e Tabela 4.7.

Sharma & Nayak (2009) estudaram sobre o efeito da superfície da argila bentonita organofílica nas propriedades térmicas de nanocompósito PP/argila organofílica e verificaram que a adição da argila organofílica à matriz polimérica promoveu um aumento na temperatura de início de degradação de 48°C em relação ao PP puro e que com a adição de 20% de agente compatibilizante (PP-g-MA) o aumento foi de 87°C. O aumento na estabilidade térmica foi atribuído à dispersão da argila na matriz, proporcionando um efeito térmico de barreira.

O aumento da temperatura de decomposição pode ainda ser atribuído à dificuldade de difusão de produtos voláteis causada pela dispersão das partículas de argila (HONG et al., 2008). As camadas do silicato podem atuar como uma estrutura isolante e de barreira para o transporte de massa, retardando a fuga dos produtos voláteis gerados durante a decomposição. A estabilidade térmica de nanocompósitos com argila organofílicas é atribuída não só a uma estrutura diferente, mais também pela restrição dos movimentos das cadeias poliméricas (GILMAN et al., 2000; LUYT et al., 2009).

**Tabela 4.8** – Valores da temperatura correspondente à máxima taxa de degradação, obtidos das curvas de TG dos sistemas preparados com argila Brasgel ORG HY e taxa de alimentação de 12 kg/h

MATERIAL	Temperatura inicial de degradação (°C)	MATERIAL	Temperatura inicial de degradação (°C)
PP H103	272,5	PP H503	270,0
R2-1%-300 rpm	287,6	R2-1%-300 rpm	313,8
R2-1%-100 rpm	300,0	R2-1%-100 rpm	270,0



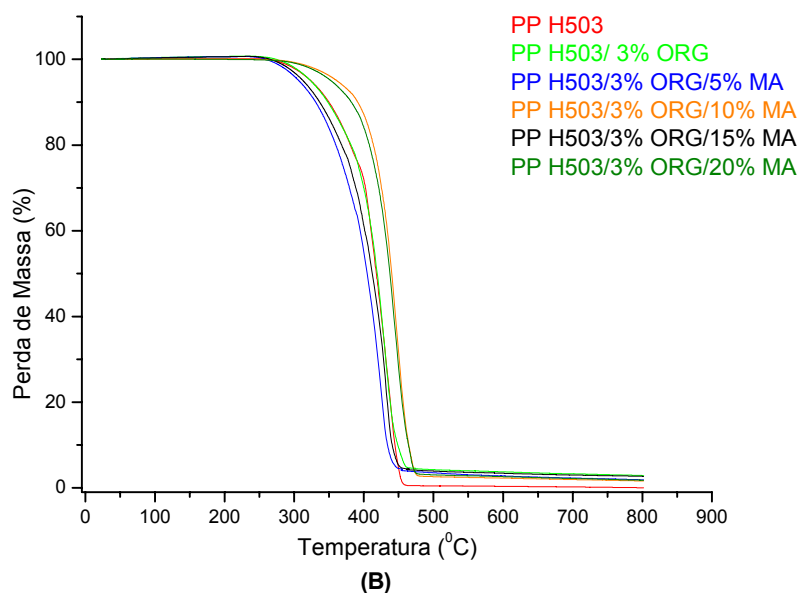
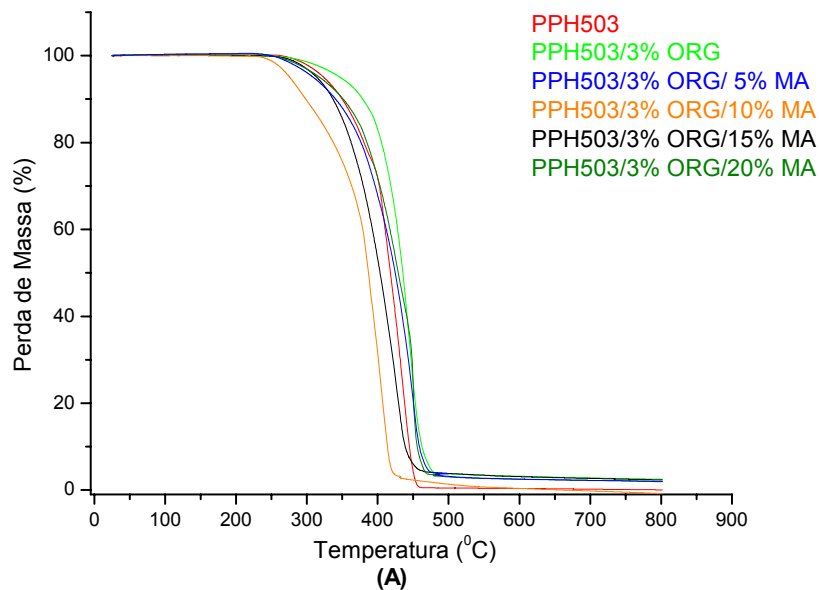
**Figura 4.29** - Curvas termogravimétricas dos sistemas com Brasgel ORG HY com PP H103 (a) e H503 (b) em atmosfera de nitrogênio a 12,5°C/ min.

#### 4.2.5.3 Análise termogravimétrica das misturas de PP H503 com Brasgel PA e Cloisite organofílicas com o tensoativo Imidazolina e com os vários teores de compatibilizante PP-g-MA

As Figuras 4.30a e 4.30b apresentam as curvas termogravimétricas do PP H503, PP H503 - 3% ORG e PP H503 - 3% ORG - PP-g-MA (5 a 20%). As análises foram realizadas com faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente a 800°C, taxa de aquecimento de 12,5°C/min. em atmosfera de nitrogênio. Observa-se na Figura 4.30a, que os sistemas com 3% de Brasgel PA organofílica apresentaram estabilidade térmica menor em relação ao PP puro, exceto para o sistema H503/3% ORG com temperatura inicial de perda de 275,5°C (Tabela 4.9). Os sistemas preparados com a Cloisite organofílica, Figura 4.30b foram mais estáveis termicamente comparados com os sistemas anteriores. Não foram verificadas mudanças significativas quanto à variação de PP-g-MA e do tipo de argila utilizada. Provavelmente, o tensoativo não iônico contribuiu para esse comportamento.

**Tabela 4.9** – Valores da temperatura correspondente à máxima taxa de degradação, obtidos das curvas de TG dos sistemas preparados com argila Brasgel PA e Cloisite com Imidazolina

<b>MATERIAL</b> Brasgel ORG Imidazolina	<b>Temperatura</b> <b>inicial de</b> <b>degradação</b> <b>(°C)</b>	<b>MATERIAL</b> Cloisite ORG Imidazolina	<b>Temperatura</b> <b>inicial de</b> <b>degradação</b> <b>(°C)</b>
<b>PP H503</b>	<b>270,0</b>	<b>PP H503</b>	<b>270,0</b>
H503/3% ORG	275,5	H503/3% ORG	267,6
H503/3% ORG/ 5% PP-g-MA	247,6	H503/3%ORG/ 5% PP-g-MA	256,7
H503/3% ORG/10% PP-g-MA	238,3	H503/3%ORG/10%PP-g-MA	293,1
H503/3% ORG/15% PP-g-MA	263,4	H503/3%ORG/15%PP-g-MA	260,0
H503/3% ORG/20% PP-g-MA	251,0	H503/3%ORG/20%PP-g-MA	286,5



**Figura 4.30** - Curvas termogravimétricas dos sistemas com PP H503, PP-g-MA e as Argila organofílica Brasgel PA (a) e Cloisite (b) com o tensoativo Imidazolina, em atmosfera de nitrogênio, a 12,5 min.

Na literatura outros autores PARK et al., 2008 estudaram as características físicas de nanocompósitos polipropileno/argila. Os resultados de TG mostraram que o início da degradação térmica aumentou com a adição da argila organofílica comparado ao PP puro e aos sistemas PP/PP-g-MA/OMMT. Concluíram ainda que a argila organofílica atue como uma barreira ao calor



melhorando a estabilidade térmica geral do sistema. No entanto, a estabilidade térmica diminuiu com o aumento de PP-g-MA, por este ser também uma fonte de calor para acelerar o processo de decomposição.

Zhao et al., (2004), em estudo de nanocompósitos PE/argila organofílica concluíram que a argila organofílica tem duas funções opostas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila, que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra, é o efeito catalítico da argila, que pode acarretar a degradação da matriz polimérica diminuindo a estabilidade térmica. Quando se adiciona pequena fração de argila na matriz polimérica a dispersão dela é favorecida, mais não com a adição de níveis elevados de argila, pois o efeito catalítico dela é predominante e a estabilidade térmica do nanocompósito é diminuída.

#### **4.2.6 Temperatura de deflexão térmica – HDT**

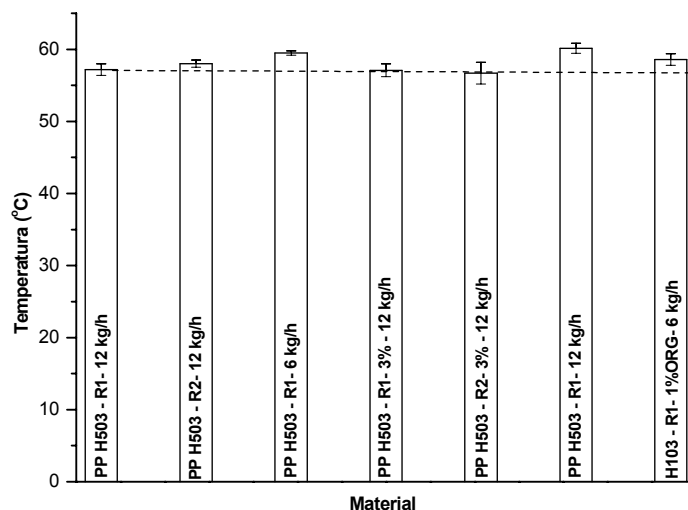
##### **4.2.6.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT) das misturas de PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB**

As Figuras 4.31 e 4.32 ilustram os dados obtidos para a temperatura de deflexão térmica do polipropileno H103 e H503 com 1 e 3% de argila ORG WB em várias condições de processo. Em geral, a média, da HDT do PP H 103 ficou na faixa de 56,1°C e a dos nanocompósitos tiveram o maior valor de 61,5°C para o sistema PP H103 – R1 – 3% ORG – 6 kg/h (Tabela 4.10). Para os sistemas preparados com o PP H503, a média da HDT ficou em 58,2°C e a dos nanocompósitos alcançaram um valor máximo para o sistema H503 – R1-1%ORG -12 kg/h de 60,15°C (Tabela 4.10). Apesar de ser um aumento modesto, implica numa melhoria dessa propriedade, o que é importante do ponto de vista de aplicação. Este aumento pode ser atribuído à ocorrência da dispersão das camadas do silicato na matriz polimérica o que eleva as propriedades mecânicas e termomecânicas (MÓCZÓ & PUKÁNSZKY, 2008; MANZI-NSHUTI et al., 2009). Verificou-se também que as condições de processamento e viscosidade da matriz não apresentaram mudanças

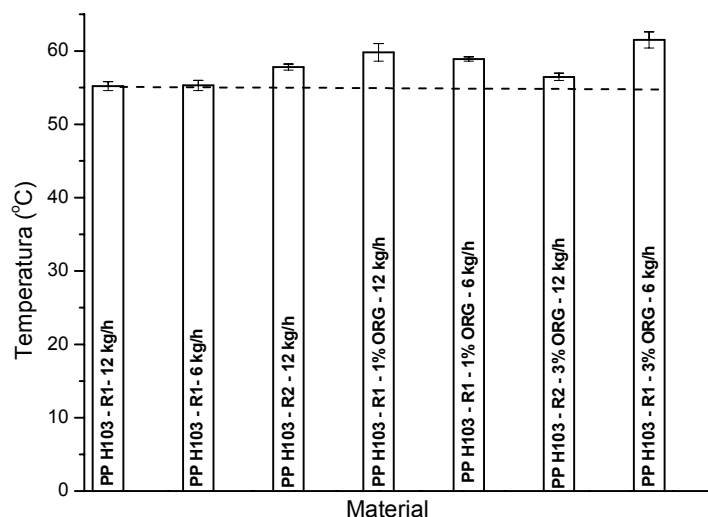
significativas nessa propriedade. PAZ et al., (2008) estudaram a influência da argila organofílica na temperatura de deflexão térmica (HDT) e concluíram que a adição da argila aumentou em média 5°C o valor da mesma propriedade quando comparado ao polímero virgem (PA6).

**Tabela 4.10** - Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H103 e H503 com 1 e 3% de argila organofílica WB, 12 e 6 kg/h de taxa de alimentação e configuração de roscas 1 e 2.

Material (PP H103)	HDT (°C)	Material (PPH503)	HDT (°C)
PP H103 – R1- 12 kg/h	<b>55,2 ± 0,6</b>	H503 – R1- 12 kg/h	<b>57,2 ± 0,8</b>
PP H103 – R1- 6 kg/h	<b>55,3 ± 0,7</b>	H503 – R1- 6 kg/h	<b>58,0 ± 0,5</b>
PP H103 – R2 – 12 kg/h	57,8 ± 0,4	H503 – R2- 12 kg/h	59,5 ± 0,3
R1 – 1% ORG – 12 kg/h	59,8 ± 1,2	R1-1%ORG 12 kg/h	60,1 ± 0,7
R1 – 1% ORG – 6 kg/h	58,9 ± 0,3	R1- 1%ORG- 6 kg/h	58,6 ± 0,8
R2 – 3% ORG – 12 kg/h	56,4 ± 0,5	R2- 3% ORG - 12 kg/h	56,7 ± 1,5
R1 – 3% ORG – 6 kg/h	61,5 ± 1,1	R1- 3% ORG - 12 kg/h	57,1 ± 0,9



**Figura 4.31** - Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H103 com 1 e 3% de argila organofílica WB, 12 e 6 kg/h de taxa de alimentação e configuração de roscas 1 e 2.



**Figura 4.32** - Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H503 com 1 e 3% de argila organofílica WB, 12 e 6 kg/h de taxa de alimentação e configuração de roscas 1 e 2.

#### 4.2.6.2 Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H503 com Brasgel PA e Cloisite organofilizada com o tensoativo Imidazolina

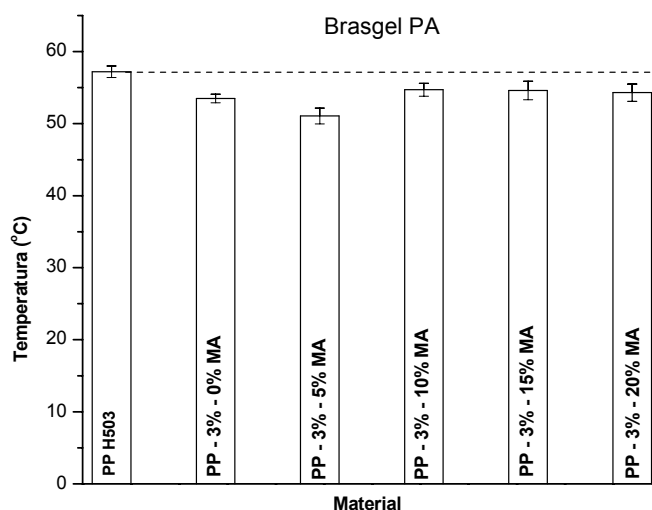
As Figuras 4.33 e 4.34 apresentam os resultados da temperatura de deflexão térmica (HDT) para os sistemas preparados com as argilas Brasgel PA e Cloisite organofilizadas com o tensoativo Imidazolina e diferentes concentrações de PP-g-MA (0 a 20%). Os resultados evidenciaram que os sistemas preparados com argila Brasgel PA e Cloisite Na<sup>+</sup> com o tensoativo Imidazolina apresentaram uma temperatura de deflexão térmica um pouco inferior ao PP H503 puro, não havendo desta maneira, influência do tipo de argila e nem da concentração do compatibilizante (PP-g-MA) o que é diferente dos sistemas preparados com tensoativo iônico onde todos eles ficaram com valores acima do PP puro.

Sousa (2006) avaliou a obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/ argila nacional com diferentes tipos de tensoativos. Foram utilizados três tipos: Dodigen, Genamin e Praepagen para a organofilização da argila Brasgel PA. Os resultados de HDT evidenciaram que a presença da argila Brasgel PA (sódica) aumentou em 10°C a temperatura de deflexão térmica do polímero. Para os sistemas preparados com as argilas organofílicas com os tensoativos

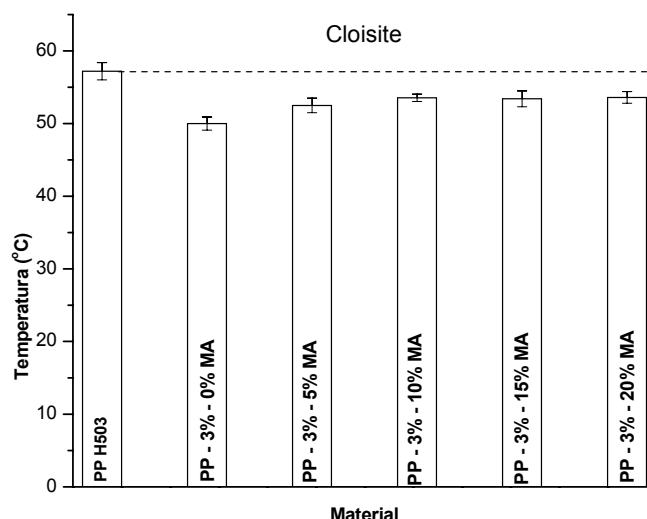
Dodigen, Genamin e Praepagen, o aumento foi de 14; 9 e 10°C, respectivamente, para as composição PA6/argila organofílica. A melhoria desta propriedade pode ser explicada, baseando-se nas características dos cátions (número de grupos de alquila na cadeia e comprimento da cadeia). Na literatura pouquíssimos trabalhos em geral têm reportado essa propriedade.

**Tabela 4.11** - Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos sistemas PP H503 com 3% de argila Brasgel PA e Cloisite organofilizada com Imidazolina, de 0 a 20 % PP-g-MA

Material (Brasgel PA)	HDT (°C)	Material (Cloisite)	HDT (°C)
<b>PP H503</b>	<b>57,2 ± 0,8</b>	<b>PP H503</b>	<b>57,9 ± 0,8</b>
3% ORG – 0% MA	53,5 ± 0,6	3% ORG – 0% MA	50,0 ± 0,9
3% ORG – 5% MA	51,1 ± 1,1	3% ORG – 5% MA	52,5 ± 1,5
3% ORG – 10% MA	54,7 ± 0,9	3% ORG – 10% MA	53,5 ± 0,5
3% ORG – 15% MA	54,6 ± 1,3	3% ORG – 15% MA	53,4 ± 1,1
3% ORG – 20% MA	54,3 ± 1,2	3% ORG – 20% MA	53,6 ± 0,8



**Figura 4.33** - Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H503 com 3% de argila Brasgel organofílica Imidazolina, de 0 a 20 % de PP-g-MA.



**Figura 4.34** - Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP H503 com 3% de argila Cloisite organofílica Imidazolina, de 0 a 20 %de PP-g-MA.

#### 4.2.7 Teste de inflamabilidade horizontal, UL 94 HB

##### 4.2.7.1 Avaliação da inflamabilidade do PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB

A Figura 4.35a e 4.35b apresentam o comportamento da velocidade de queima das matrizes do PP H103 e PP H503 puras e quando adicionadas 1 e 3% de argila organofílica, em diferentes condições de processamento. Observa-se que a adição de argila organofílica nos sistemas preparados com o PP H103 promoveu, na sua maioria, uma diminuição na velocidade de queima dos corpos de prova (Tabela 4.12), não sendo influenciados pelas condições de processamento e concentração de argila. Os sistemas obtidos com o PP H503 apresentaram um comportamento da velocidade de queima ligeiramente próximo ao do PP H503 puro (Tabela 4.13).

Em geral, as condições de processamento não influenciaram na velocidade de queima dos sistemas preparados com a argila Brasgel ORG WB, havendo uma influência significativa do índice de fluidez nessa propriedade, ou seja, os sistemas preparados com a matriz de maior índice de fluidez (PP H103) apresentaram melhores resultados para essa propriedade.

Barbosa et al., (2007) estudaram a velocidade de queima do PE puro e dos sistemas com 1% em peso da argila montmorilonita e da argila modificada. Os resultados evidenciaram que todos os sistemas apresentaram resultados de velocidade de queima superiores aos da matriz polimérica, atribuindo tal resultado ao baixo teor de argila organofílica, que não provocou nenhum atraso no processo de queima dos corpos de prova.

**Tabela 4.12** - Velocidade de Queima (mm/min.) do PP H103 e dos sistemas com Brasgel ORG WB em diferentes condições de processamento

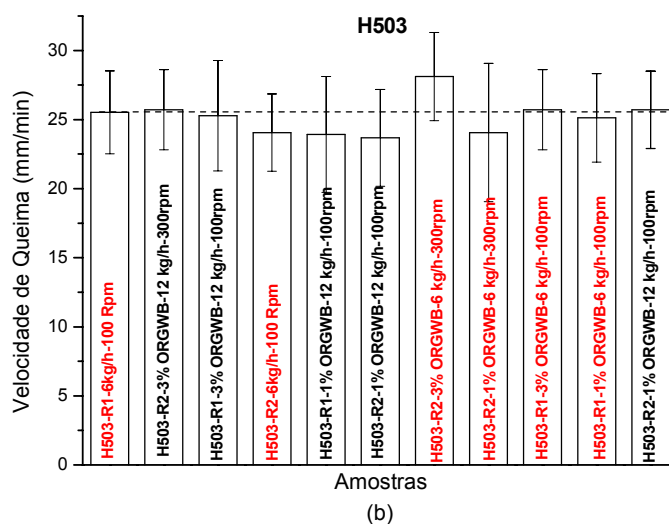
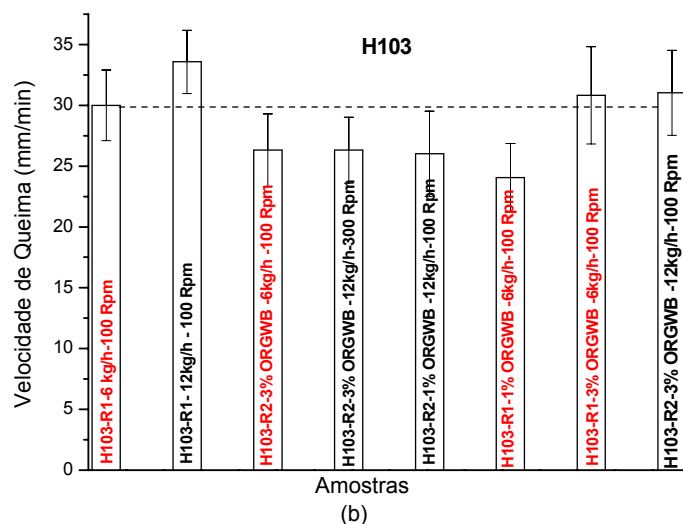
Material	Argila (%)	Rosca	T.A.*(kg/h)	V.R.**(rpm)	V.Q.*** (mm/min.)
PP H103	-	-	-	-	<b>30,0 ± 2,9</b>
PP H103	-	R1	12	100	33,6 ± 2,6
PP H103	1	R1	6	100	24,1 ± 2,8
PP H103	3	R1	6	100	30,8 ± 4,0
PP H103	3	R2	6	100	26,3 ± 3,0
PP H103	1	R2	12	100	26,0 ± 3,5
PP H103	3	R2	12	100	31,0 ± 3,5
PP H103	3	R2	12	300	26,3 ± 2,7

\* T.A.- taxa de alimentação; \*\* V.R. Velocidade da rosca; \*\*\*V.Q. velocidade de queima

**Tabela 4.13** - Velocidade de Queima (mm/min.) do PP H503 e dos sistemas com Brasgel ORG WB em diferentes condições de processamento

Material	Argila (%)	Rosca	T.A.*(kg/h)	V.R.**(rpm)	V.Q.*** (mm/min.)
PP H503	-	-	-	-	<b>25,5 ± 2,5</b>
PP H503	-	R2	6	100	24,1 ± 2,8
PP H503	1	R1	6	100	24,2 ± 3,2
PP H503	1	R1	12	100	23,9 ± 4,2
PP H503	3	R1	6	100	25,7 ± 2,9
PP H503	3	R1	12	100	25,3 ± 4,0
PP H503	1	R2	6	100	25,1 ± 3,5
PP H503	1	R2	12	100	23,7 ± 2,8
PP H503	1	R2	6	300	24,1 ± 2,9
PP H503	3	R2	6	300	28,1 ± 3,2
PP H503	3	R2	12	300	25,7 ± 5,0

• T.A.- taxa de alimentação; \*\*V.R. Velocidade da rosca; \*\*\*V.Q. velocidade de queima



**Figura 4.35 – Velocidade de Queima (mm/s.) do PPH103 e PP H503 dos sistemas com Brasgel ORG WB**

#### 4.2.7.2 Avaliação da inflamabilidade do PP H103 e H503 com Brasgel PA organofilizada com o tensoativo Praepagen HY

A Figura 4.36a e 4.36b ilustram o comportamento da velocidade de queima dos sistemas PP H103 e PP H503 preparados com a argila organofílica HY e velocidades de rosca de 100 e 300 rpm. Os resultados evidenciaram que os sistemas preparados com o PP H103 apresentaram velocidade de queima ligeiramente inferior ao do PP puro (Tabela 4.14). Não foram observadas

mudanças significativas nos sistemas quanto à velocidade da rosca. Os sistemas obtidos com o PP H503 (Tabela. 4.15) apresentaram valores de velocidade de queima próximos ao PP puro.

**Tabela 4.14** - Velocidade de Queima (mm/min.) do PP H103 e dos sistemas com Brasgel ORG HY

Material	Argila (%)	Rosca	T.A.*(kg/h)	V.R.**(rpm)	V.Q.*** (mm/min.)
PP H103	-	-	-	-	33,6 ± 2,6
PP H103	1	R2	12	100	23,8 ± 2,2
PP H103	1	R2	12	300	23,1 ± 2,5

\* T.A.- taxa de alimentação; \*\* V.R. Velocidade da rosca; \*\*\*V.Q. velocidade de queima

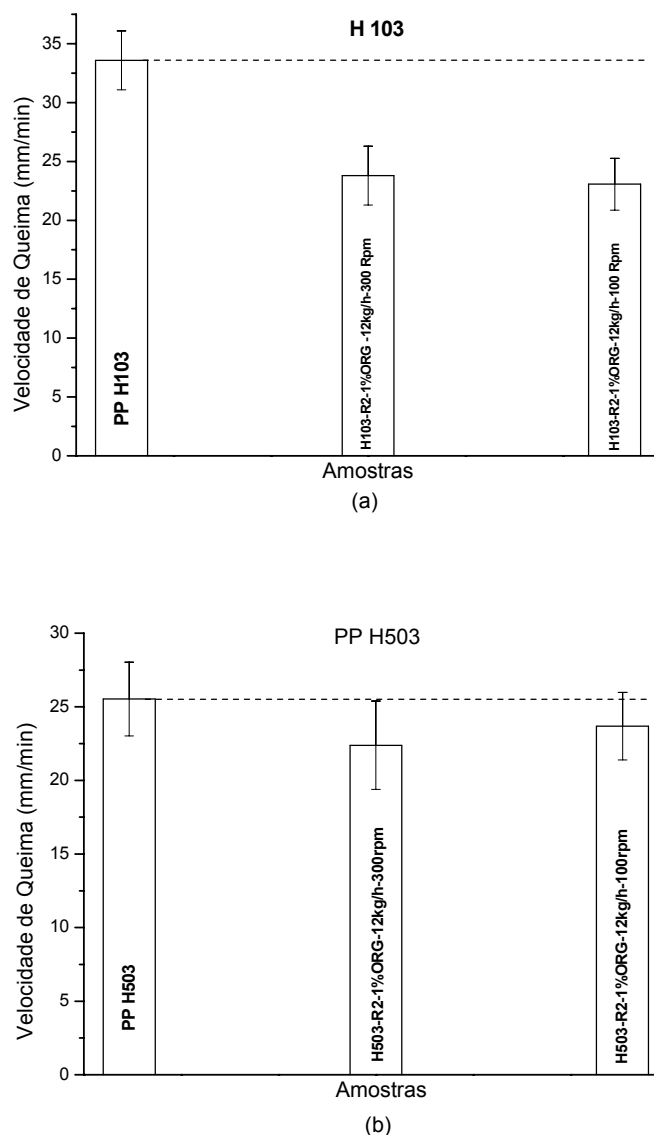
**Tabela 4.15** - Velocidade de Queima (mm/min.) do PP H503 e dos sistemas com Brasgel ORG HY

Material	Argila (%)	Rosca	T.A.*(kg/h)	V.R.**(rpm)	V.Q.*** (mm/min.)
PP H503	-	-	-	-	25,5 ± 2,5
PP H503	1	R2	12	100	22,4 ± 2,3
PP H503	1	R2	12	300	23,7 ± 3,0

\* T.A.- taxa de alimentação; \*\* V.R. Velocidade da rosca; \*\*\*V.Q. velocidade de queima

Em geral, os sistemas com argila organofílica HY não foram influenciados pela velocidade da rosca, mas foram observadas mudanças quanto o índice de fluidez da matriz, ou seja, a matriz com maior índice de fluidez do PP H103 apresentou melhor comportamento em relação aos valores dos sistemas preparados com o PP H503.





**Figura 4.36** - Velocidade de Queima (mm/min.) do PP H103(a) e PP H503(b) e dos sistemas com Brasgel ORG HY.

Quando se compara os sistemas preparados com a argila organofílica WB e os sistemas com HY, observa-se que as composições preparadas com a argila HY apresentaram melhor comportamento com relação a inflamabilidade do que os sistemas compostos com a argila WB. Dessa forma, ficou evidenciado que o tensoativo contribui para a redução da inflamabilidade contra a permeação de gases, impedindo que a chama seja alimentada e com isso reduzindo o escape de gases voláteis para a combustão do polipropileno. BRITO et al., (2008) verificaram que a adição da argila organofílica na matriz

polimérica e a presença do compatibilizante graftizado retardaram a velocidade de queima do sistema, ou seja, diminuíram a inflamabilidade do PE puro.

Diagne et al., (2005) estudaram a inflamabilidade através da técnica do cone calorimétrico. No estudo, foram utilizados como matriz polimérica o PP-g-MA com 0,6% de anidrido maleico, e três tipos de argila organofílica Cloisite 30B, Cloisite 20A e Nanomer I28E. Utilizaram-se os métodos de extrusão e injeção para confeccionar as amostras. Os resultados evidenciaram que o tempo de ignição para todos os sistemas (PP-g-MA/argila) diminuíram em comparação com PP-g-MA puro de 35 s para 24 s, no caso das amostras extrudadas, e de 32 para 20 s, para as amostras injetadas.

#### **4.2.7.3 Avaliação da inflamabilidade das misturas de PP H503 com Brasgel PA e Cloisite organofilizadas com o tensoativo Imidazolina**

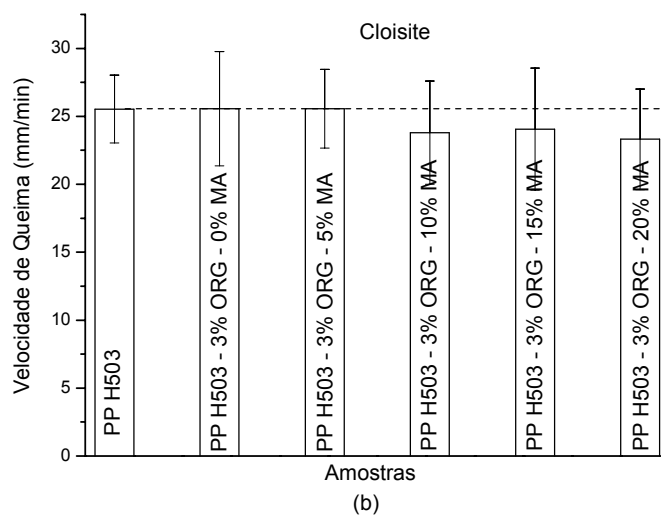
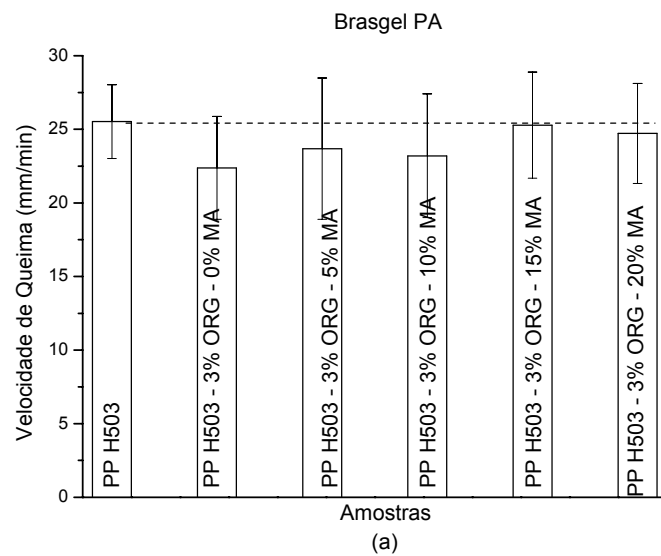
A Tabela 4.16 e as Figuras 4.37a e 4.37b apresentam o comportamento da velocidade de queima do PP H503 e dos sistemas com Brasgel PA e Cloisite ORG Imidazolina na presença de compatibilizante PP-g-MA. A Tabela 4.16 observa-se que para os sistemas preparados com a argila Brasgel PA não houve mudanças significativas no comportamento da velocidade de queima dos nanocompósitos e que a presença do PP-g-MA não melhorou essa propriedade. Para os sistemas preparados com a argila organofílica Cloisite, a adição da carga e do compatibilizante não mudou a inflamabilidade do PP H503. Não foi verificada influência quanto ao uso de tensoativo não iônico nessa propriedade.

Zhao et al., (2005), estudaram nanocompósitos PE/argila, e concluíram que a argila organofílica tem duas funções antagônicas na estabilidade térmica dos nanocompósitos que são: o efeito de barreira exercido pela argila, e o efeito catalítico da argila. No nosso estudo, a provável causa para não ter ocorrido uma mudança na inflamabilidade do PP está provavelmente relacionada à quantidade de argila utilizada na preparação dos nanocompósitos que não ultrapassou 3% em peso. Nos trabalhos reportados na literatura, verifica-se que para uma melhoria significativa na inflamabilidade dos polímeros tem-se adicionado até 25% de retardante de chama para se

obter resultados satisfatórios para aplicação (CAI et al., 2009; MANZI-NSHUTI et al., 2009).

**Tabela 4.16** - Velocidade de Queima (mm/min.) do PPH503 e dos sistemas com Brasgel PA e Cloisite ORG Imidazolina

<b>Material (Brasgel PA )</b>	<b>Velocidade (mm/min.)</b>	<b>Material (Cloisite)</b>	<b>Velocidade (mm/min.)</b>
<b>PP H503</b>	<b>25,53 ± 2,5</b>	<b>PP H503</b>	<b>25,5 ± 2,5</b>
3% ORG – 0% MA	22,4 ± 3,5	3% ORG – 0% MA	25,6 ± 4,2
3% ORG – 5% MA	23,7 ± 2,8	3% ORG – 5% MA	25,6 ± 2,9
3% ORG – 10% MA	23,2 ± 4,2	3% ORG – 10% MA	23,8 ± 3,8
3% ORG – 15% MA	25,3 ± 3,6	3% ORG – 15% MA	24,1 ± 4,5
3% ORG – 20% MA	24,7 ± 3,4	3% ORG – 20% MA	23,3 ± 3,4



**Figura 4.37** - Velocidade de Queima (mm/min.) do PPH503 e dos sistemas com Brasgel PA (a) e Cloisite ORG Imidazolina (b).

## **4.3 Propriedades mecânicas**

### **4.3.1 Ensaio mecânicos de tração e impacto**

#### **4.3.1.1 Ensaio de tração e impacto das do PP H103 com Brasgel PA organofilizada com o tensoativo Praepagen WB**

A Tabela 4.17 apresenta os resultados obtidos do módulo de elasticidade, resistência à tração, alongamento final e resistência ao impacto do PP H103 e do PP H103 com 1 e 3% de argila organofílica WB sob várias condições de processamento. Para melhor visualização, os dados da Tabela 4.17 foram colocados em gráficos e apresentados nas Figuras 4.38 a 4.41. Observa-se que o módulo e a resistência à tração dos sistemas modificados com argila organofílica foram em geral superiores ao da matriz pura. Logo a argila organofílica atuou como elemento de reforço provavelmente devido a uma maior interação do polímero com a superfície da argila modificada. O alongamento final dos sistemas com argila organofílica apresentou valores ligeiramente inferiores ao da matriz pura, ou seja, a presença da argila organofílica não proporcionou diferenças significativas nessa propriedade. A resistência ao impacto dos sistemas preparados a uma taxa de alimentação de 12 kg/h apresentou valores superiores ao PP puro, o mesmo não ocorrendo quando se utiliza uma taxa de alimentação de 6 kg/h. Com base nesses resultados, pode-se concluir que as propriedades mecânicas não foram influenciadas pelas condições de processamento, exceto para a resistência ao impacto, onde o valor da taxa de alimentação de 12 kg/h apresentou resultados superiores a matriz pura e aos sistemas preparados com taxa de 6 kg/h. Quanto ao teor de argila utilizado, não houve diferenças significativas para os sistemas preparados com 1 e 3%.

Luyt et al., (2009) estudaram nanocompósitos PP/argila organofílica e obtiveram resultados de resistência à tração ligeiramente menor e a resistência ao impacto mostrou-se bem inferior em relação ao PP puro.

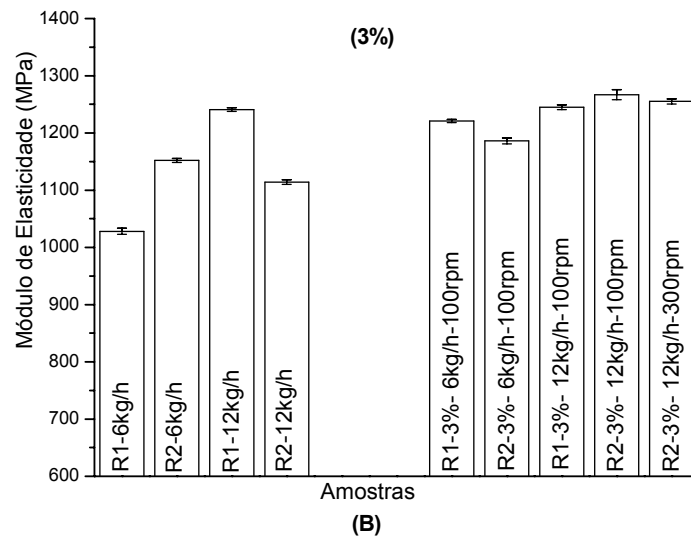
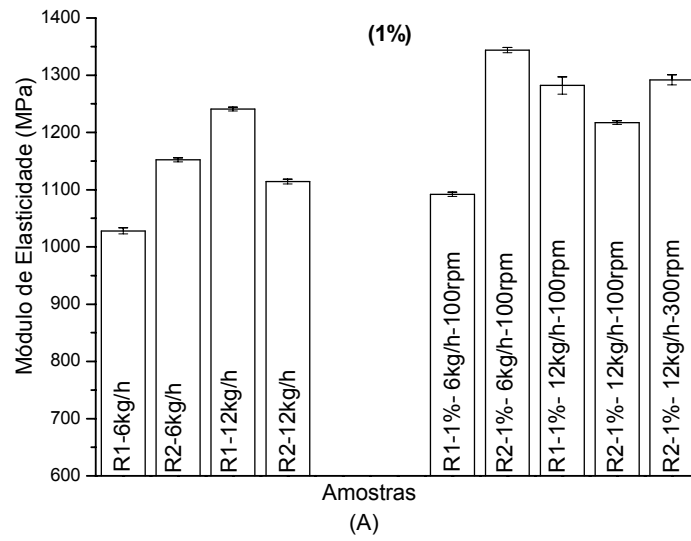
Saminathan et al., (2009) avaliaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos PP/argila organofílica. Os resultados evidenciaram que a

adição de 5% da argila organofílica Cloisite 15A apresentou uma melhoria na resistência à tração e módulos de flexão em comparação aos do PP puro. A melhoria na resistência e no módulo de flexão é possivelmente devido a uma efetiva transferência de tensão entre a matriz e as plaquetas de argila.

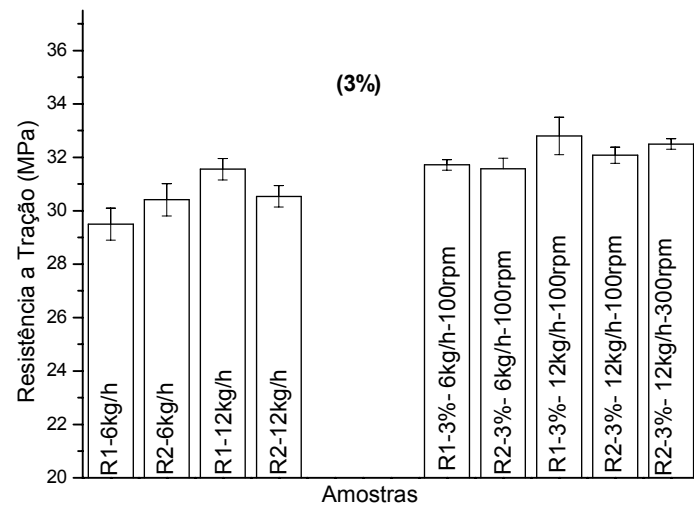
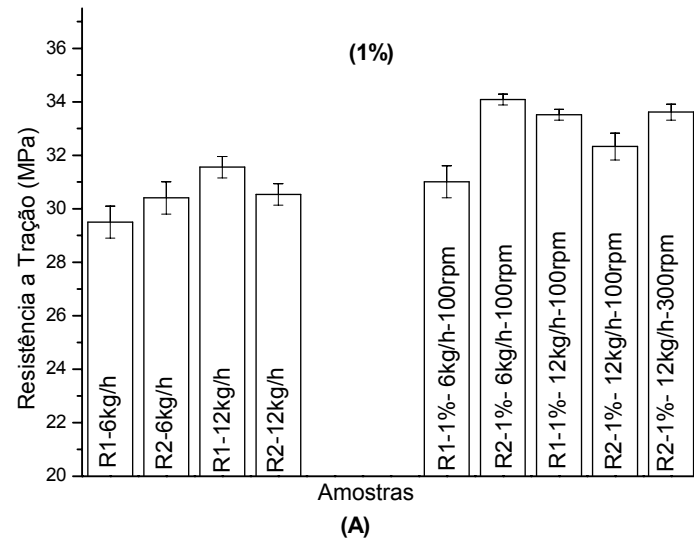
Normalmente, os nanocompósitos deveriam apresentar propriedades mecânicas superiores às da matriz pura (DEENADAYALAN et al., 2006; BUREAU et al., 2006) mas no presente estudo, a melhoria das propriedades mecânicas foram pequenas quando comparadas ao do PP puro. Isto pode ser devido a um menor grau de esfoliação durante o processamento por extrusão e baixa concentração de argila, conforme também observado por HUSSAIN et al., (2006).

**Tabela 4.17** – Valores das propriedades por meio do ensaio de tração e impacto para os sistemas com PP H103 e argila organofílica WB

<b>Material</b>	<b>Módulo Elasticidade (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Alongamento final <math>\epsilon</math> %</b>	<b>Resistência ao Impacto Izod (J/m)</b>
<b>PP H103</b>				
<b>R1-6kg/h</b>	<b>1028 <math>\pm</math> 5,2</b>	<b>29,5 <math>\pm</math> 0,6</b>	<b>10,1 <math>\pm</math> 0,5</b>	<b>28,4 <math>\pm</math> 2,5</b>
<b>R2-6kg/h</b>	<b>1152 <math>\pm</math> 3,5</b>	<b>30,4 <math>\pm</math> 0,6</b>	<b>9,6 <math>\pm</math> 0,1</b>	<b>25,8 <math>\pm</math> 1,7</b>
<b>R1-12kg/h</b>	<b>1241 <math>\pm</math> 3,2</b>	<b>31,5 <math>\pm</math> 0,4</b>	<b>9,3 <math>\pm</math> 0,2</b>	<b>22,1 <math>\pm</math> 2,5</b>
<b>R2-12kg/h</b>	<b>1114 <math>\pm</math> 4,2</b>	<b>30,5 <math>\pm</math> 0,4</b>	<b>10,2 <math>\pm</math> 0,2</b>	<b>23,6 <math>\pm</math> 0,9</b>
R1-1%- 6kg/h-100rpm	1092 $\pm$ 3,8	31,0 $\pm$ 0,6	9,3 $\pm$ 0,2	25,0 $\pm$ 2,3
R1-3%- 6kg/h-100rpm	1221 $\pm$ 2,7	31,7 $\pm$ 0,2	8,5 $\pm$ 0,2	23,2 $\pm$ 1,0
R2-1%- 6kg/h-100rpm	1344 $\pm$ 4,6	35,0 $\pm$ 0,2	8,9 $\pm$ 0,2	24,5 $\pm$ 0,9
R2-3%- 6kg/h-100rpm	1186 $\pm$ 5,0	31,5 $\pm$ 0,4	8,7 $\pm$ 0,2	24,7 $\pm$ 1,9
R1-1%- 12kg/h-100rpm	1282 $\pm$ 15	33,5 $\pm$ 0,2	8,5 $\pm$ 0,1	28,3 $\pm$ 0,9
R1-3%- 12kg/h-100rpm	1245 $\pm$ 4,3	32,8 $\pm$ 7,0	8,6 $\pm$ 2,4	23,3 $\pm$ 0,9
R2-1%- 12kg/h-100rpm	1217 $\pm$ 3,2	32,3 $\pm$ 0,5	8,8 $\pm$ 0,3	27,8 $\pm$ 0,8
R2-3%- 12kg/h-100rpm	1267 $\pm$ 8,8	32,8 $\pm$ 0,3	8,5 $\pm$ 0,2	25,2 $\pm$ 0,8
R2-1%- 12kg/h-300rpm	1292 $\pm$ 8,9	33,6 $\pm$ 0,3	8,5 $\pm$ 0,2	23,6 $\pm$ 1,2
R2-3%- 12kg/h-300rpm	1255 $\pm$ 4,5	32,5 $\pm$ 0,2	8,6 $\pm$ 0,3	22,8 $\pm$ 2,0

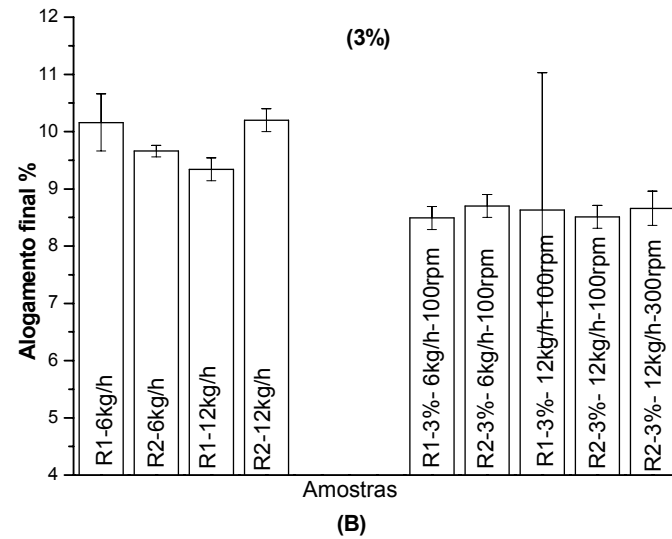
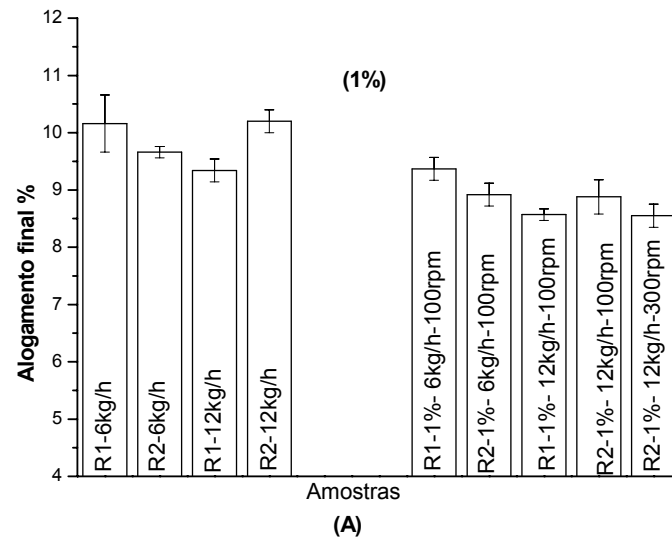


**Figura 4.38-** Módulo de elasticidade do PP H103 com 1 (a) e 3% (b) de argila organofílica WB.

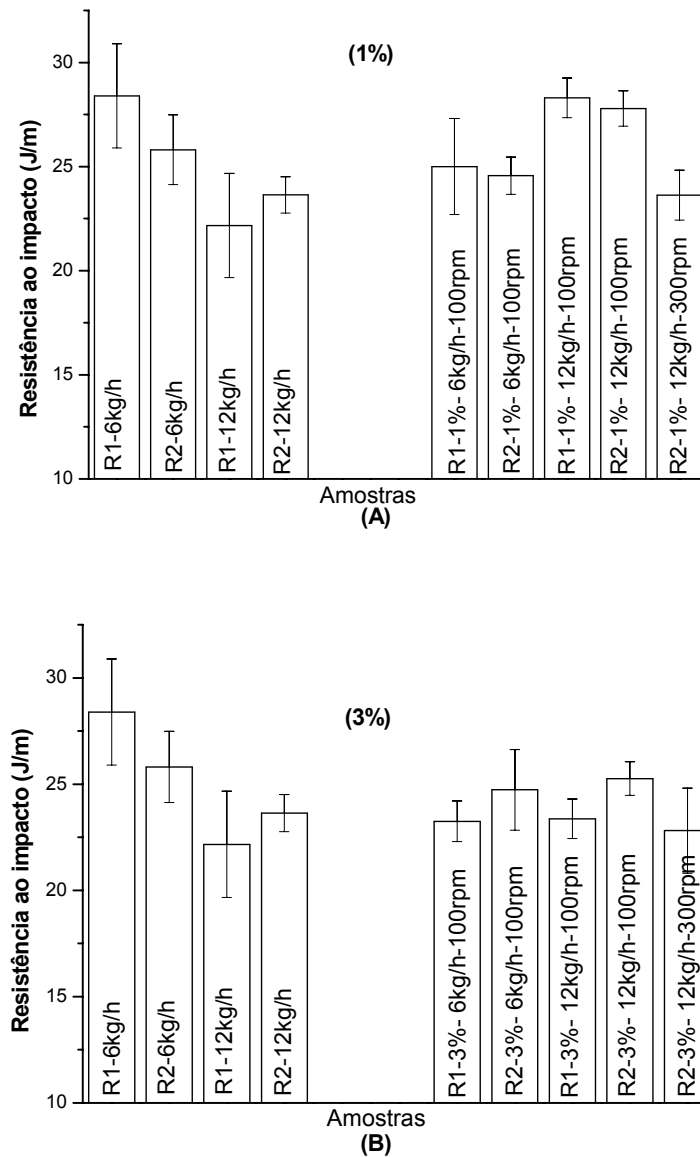


**Figura 4.39** – Resistência a tração dos sistemas com PP H103 com 1 (a) e 3% (b) de argila organofílica WB.





**Figura 4.40** – Alongamento final dos sistemas com PP H103 com 1 (a) e 3% (b) argila organofílica WB.



**Figura 4.41** – Resistência ao impacto dos sistemas PP H103 com 1 (a) e 3% (b) argila organofílica WB.

#### **4.3.1.2 Ensaio de tração e impacto do PP H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen WB**

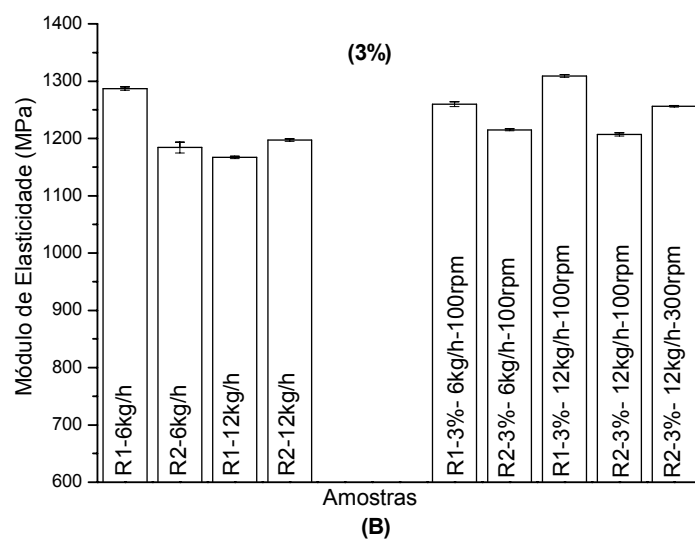
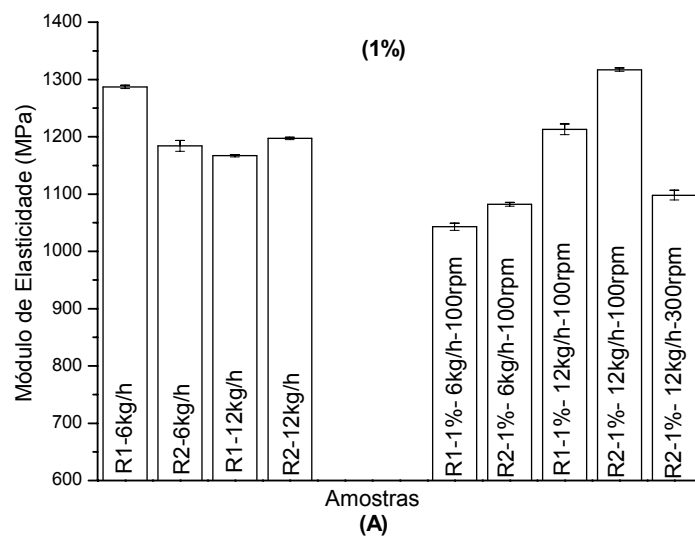
A Tabela 4.18 apresenta os resultados obtidos do módulo de elasticidade, resistência à tração, alongamento final e resistência ao impacto do PP H503 com 1 e 3% de argila organofílica WB em várias condições de processamento. Para melhor visualização, os dados da Tabela 4.18 foram colocados em gráficos e apresentados nas Figuras 4.42 a 4.45. Observa-se que em geral os sistemas preparados a uma taxa de alimentação de 12 kg/h exibiram valores superiores de módulo, resistência à tração e ao impacto em relação ao PP puro e aos sistemas preparados com o uma taxa de alimentação de 6 kg/h. A principal razão para o melhoramento dessas propriedades nos nanocompósitos pode estar relacionada com a interação interfacial mais forte entre a matriz e o silicato em camada, devido à alta razão de aspecto apresentada pelas lamelas da argila, comparada aos sistemas convencionais reforçados com carga (PAZ et al., 2008). O alongamento final de todos os sistemas apresentou valores próximos ao do PP puro. Com base nesses resultados, pode-se inferir que com taxas de alimentação maiores, melhores propriedades mecânicas dos nanocompósitos são verificadas, não havendo influência significativa quanto às outras variáveis de processamento. Pode-se atribuir esse comportamento a uma condição de cisalhamento mais efetiva para os sistemas obtidos a 12 kg/h, já que a rosca encontra-se mais cheia, com isso favorecendo a uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica.

Trabalho recente na literatura desenvolvido por DOG & BHATTACHARYYA (2008), buscou compreender o efeito do tipo de argila e matriz sobre as propriedades mecânicas, utilizaram três tipos de polipropileno com diferentes viscosidades (0,6; 4 e 25 g/10min.) e três tipos de argilas organofílicas com espaçamentos interlamelares diferentes (22,9; 22,5 e 35,6 Å). Varias combinações foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla com velocidade de rosca de 100 e 200 rpm, para verificar uma combinação ideal e influência de cada um dos materiais na melhoria da resistência à tração, flexão e ao impacto dos nanocompósitos. Os autores concluíram que o PP tem o efeito mais significativo sobre a melhoria das propriedades mecânicas, sendo o PP com menor viscosidade o que apresentou o melhor desempenho. Além

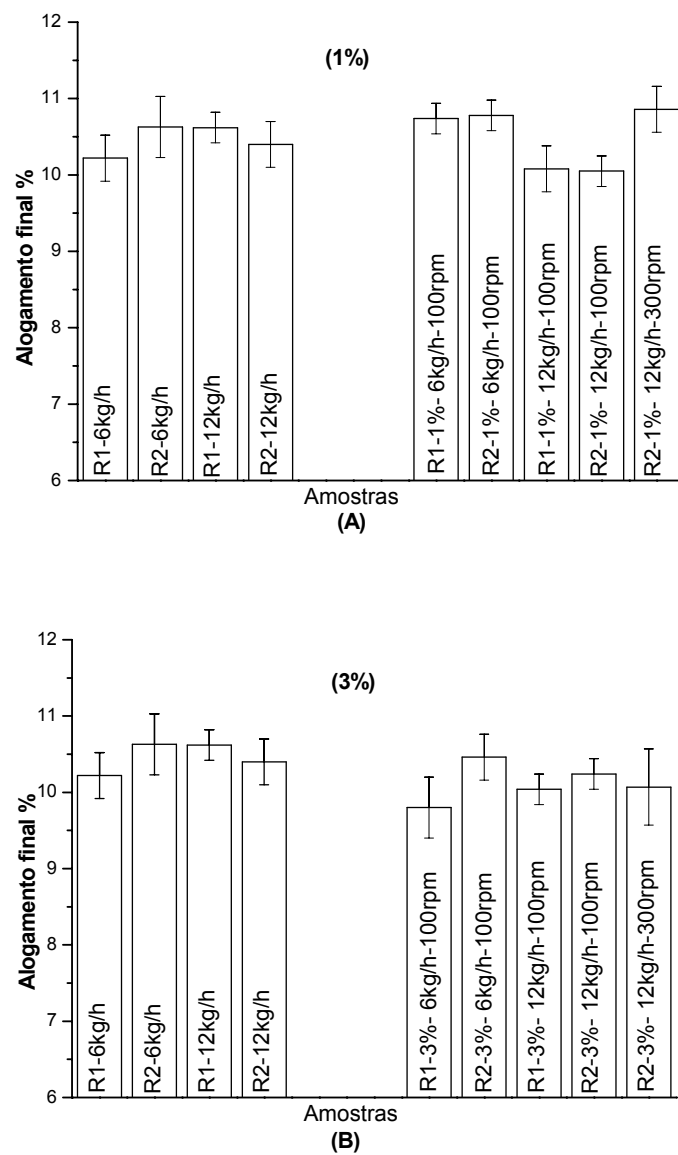
disso, a concentração de argila é o segundo fator significativo para melhorar a resistência à tração e à flexão. Todavia, o aumento da concentração de argila diminuiu a resistência ao impacto.

**Tabela 4.18** – Valores das propriedades por meio do ensaio de tração e impacto dos sistemas com PP H503 e argila organofílica WB

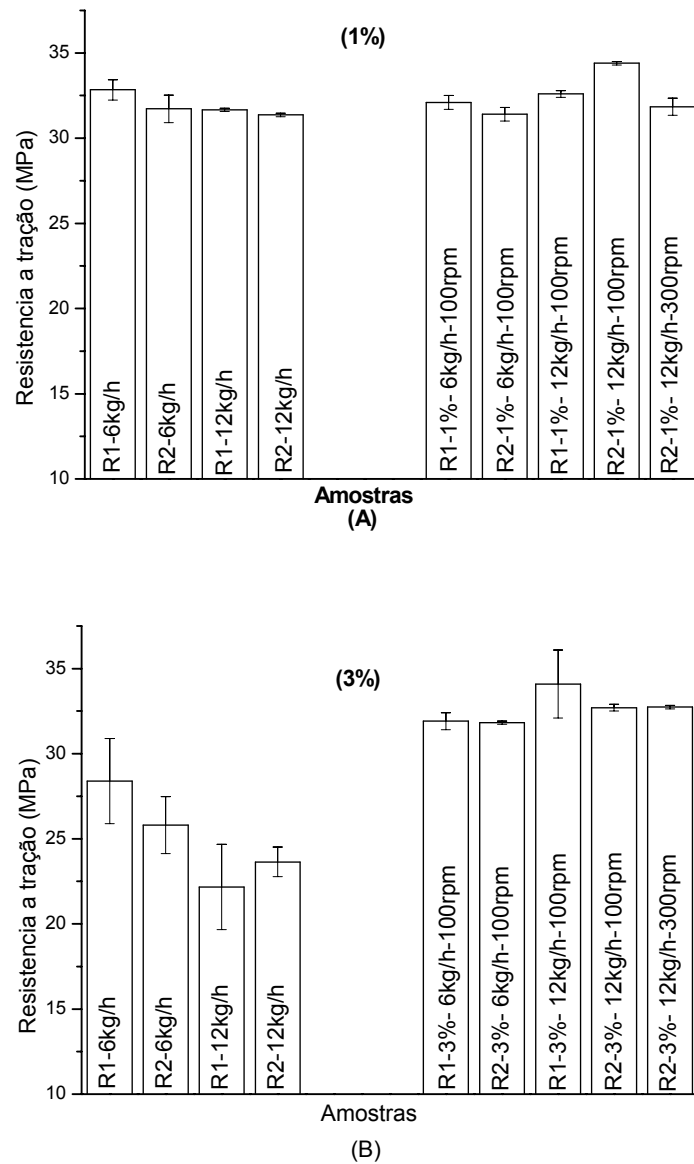
<b>Material</b>	<b>Módulo Elasticidade (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Alongamento final <math>\epsilon</math> %</b>	<b>Resistência ao Impacto Izod (J/m)</b>
<b>PP H503</b>				
<b>R1-6kg/h</b>	<b>1287 <math>\pm</math> 3,0</b>	<b>32,8 <math>\pm</math> 0,6</b>	<b>10,2 <math>\pm</math> 0,3</b>	<b>31,9 <math>\pm</math> 2,4</b>
<b>R2-6kg/h</b>	<b>1184 <math>\pm</math> 9,5</b>	<b>31,7 <math>\pm</math> 0,8</b>	<b>10,6 <math>\pm</math> 0,4</b>	<b>31,4 <math>\pm</math> 1,5</b>
<b>R1-12kg/h</b>	<b>1167 <math>\pm</math> 2,1</b>	<b>31,6 <math>\pm</math> 0,1</b>	<b>10,6 <math>\pm</math> 0,2</b>	<b>30,1 <math>\pm</math> 1,8</b>
<b>R2-12kg/h</b>	<b>1197 <math>\pm</math> 2,2</b>	<b>31,3 <math>\pm</math> 0,1</b>	<b>10,4 <math>\pm</math> 0,3</b>	<b>29,4 <math>\pm</math> 0,9</b>
R1-1%- 6kg/h-100rpm	1043 $\pm$ 6,2	32,1 $\pm$ 0,4	10,7 $\pm$ 0,2	35,0 $\pm$ 0,8
R1-3%- 6kg/h-100rpm	1260 $\pm$ 4,1	31,9 $\pm$ 0,5	9,8 $\pm$ 0,4	31,6 $\pm$ 2,1
R2-1%- 6kg/h-100rpm	1082 $\pm$ 3,3	31,4 $\pm$ 0,4	10,7 $\pm$ 0,2	34,5 $\pm$ 2,5
R2-3%- 6kg/h-100rpm	1215 $\pm$ 1,7	31,8 $\pm$ 0,1	10,4 $\pm$ 0,3	31,2 $\pm$ 1,2
R1-1%- 12kg/h-100rpm	1213 $\pm$ 9,3	32,6 $\pm$ 0,2	10,1 $\pm$ 0,3	32,0 $\pm$ 1,1
R1-3%- 12kg/h-100rpm	1309 $\pm$ 2,5	34,1 $\pm$ 2,0	10,0 $\pm$ 2,9	33,8 $\pm$ 1,7
R2-1%- 12kg/h-100rpm	1317 $\pm$ 3,0	34,4 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 0,2	33,0 $\pm$ 2,0
R2-3%- 12kg/h-100rpm	1207 $\pm$ 2,8	32,7 $\pm$ 0,2	10,2 $\pm$ 0,2	35,2 $\pm$ 1,7
R2-1%- 12kg/h-300rpm	1098 $\pm$ 8,5	31,8 $\pm$ 0,5	10,8 $\pm$ 0,3	35,3 $\pm$ 1,8
R2-3%- 12kg/h-300rpm	1256 $\pm$ 1,4	32,7 $\pm$ 0,1	10,1 $\pm$ 0,5	33,6 $\pm$ 1,1



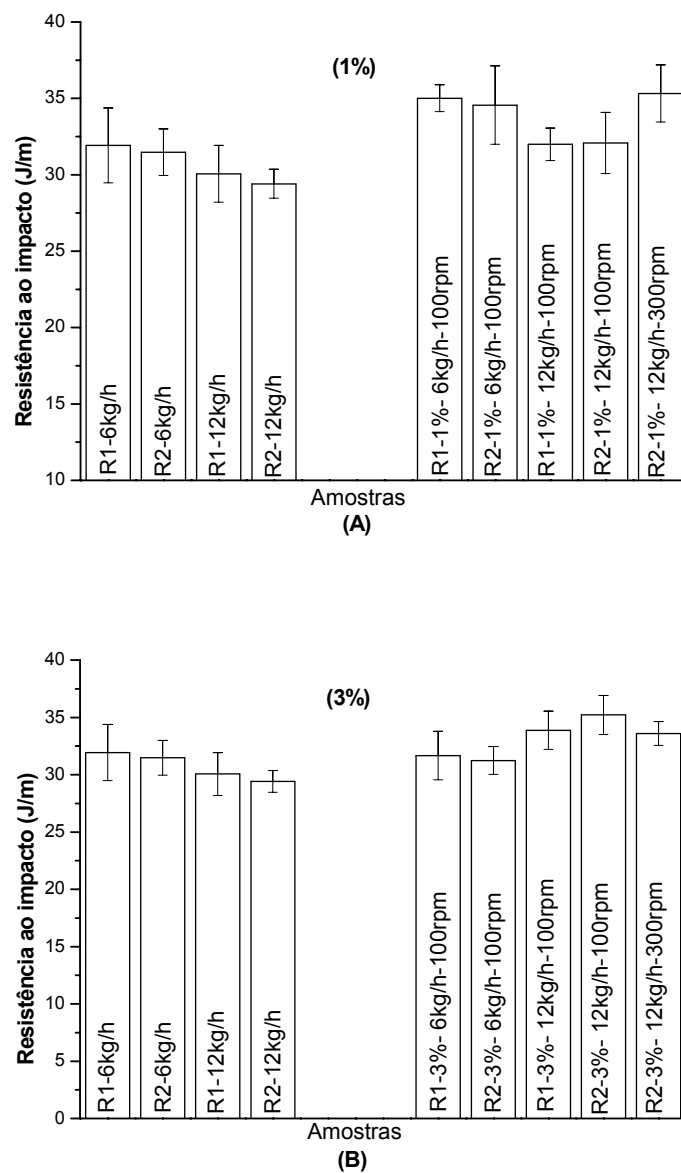
**Figura 4.42** – Módulo de elasticidade dos sistemas com PP H503 com 1% (a) e 3% (b) de argila organofílica WB.



**Figura 4.43** – Alongamento final dos sistemas com PP H503 com 1% (a) e 3% (b) de argila organofílica WB.



**Figura 4.44** – Resistência a tração dos sistemas com PP H503 com 1% (a) e 3% (b) de argila organofílica WB.



**Figura 4.45** – Resistência ao impacto dos sistemas com PP H503 com 1% (a) e 3% (b) de argila organofílica WB.



#### 4.3.1.3 Ensaio de tração e impacto do PP H103 e H503 com Brasgel PA organofílica com o tensoativo Praepagen HY

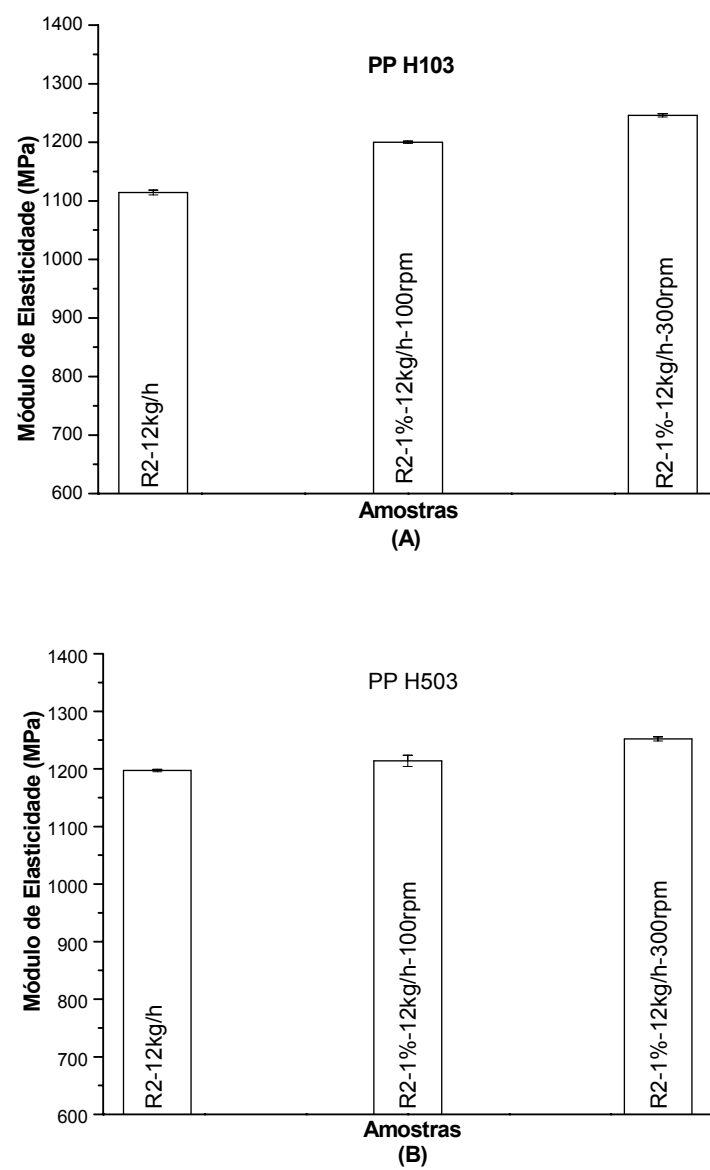
A Tabela 4.19 apresenta os resultados do módulo de elasticidade, resistência à tração, alongamento final e resistência ao impacto do PP H103 e do PP H503 com 1 % de argila organofílica HY em várias condições de processamento. Para melhor visualização, os dados da Tabela 4.19 foram colocados em gráficos e apresentados nas Figuras 4.46 a 4.49. Observa-se por meio dos resultados que os valores dos ensaios de tração e impacto dos sistemas preparados com a argila Brasgel PA HY, apresentaram-se superiores ao do PP puro, com exceção do alongamento final, onde os valores apresentaram-se inferiores aos da matriz pura. Conclui-se que a adição de argila organofílica HY nas matrizes de polipropileno atuou como reforço, mesmo os sistemas apresentando uma estrutura de microcompósito, conforme reportado nas análises de microscopia e DRX. A razão principal para este aumento de propriedades, segundo, RAY & OKAMOTO (2003) e ALEXANDRE & DUBOIS (2000) é a interação interfacial mais forte entre a matriz e a camada de silicato comparada a sistemas reforçados com carga convencional ou em baixas concentrações a argila pode está atuando como agente nucleante. Verifica-se ainda que houve pouca influência nas propriedades (tração e impacto) quanto a viscosidade da matriz e as condições de processamento, ou seja, velocidade da rosca.

**Tabela 4.19** – Valores das propriedades por meio do ensaio de tração e impacto dos sistemas com PP H103 e H503 e argila organofílica HY

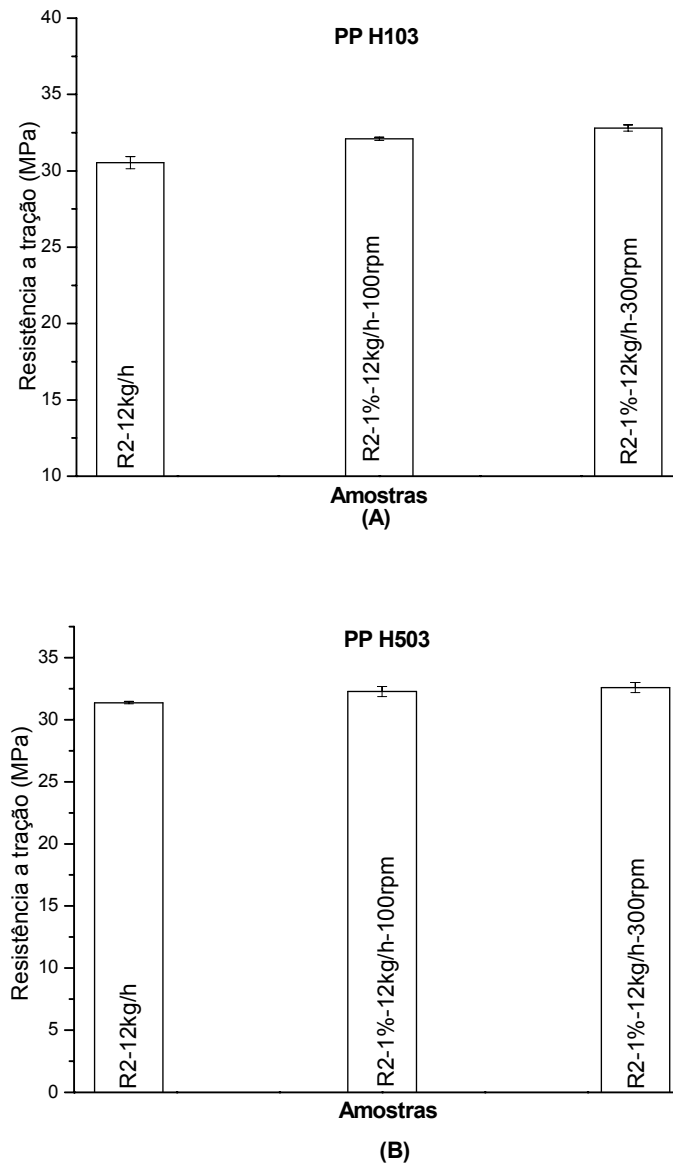
Material PPH103 (HY)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento final $\epsilon$ %	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
R2-12kg/h	1114 $\pm$ 4	30,5 $\pm$ 0,4	10,2 $\pm$ 0,2	23,6 $\pm$ 0,8
R2-1%-12kg/h-100rpm	1200 $\pm$ 2	32,1 $\pm$ 0,1	8,5 $\pm$ 0,2	24,2 $\pm$ 0,9
R2-1%-12kg/h-300rpm	1246 $\pm$ 3	32,8 $\pm$ 0,2	8,3 $\pm$ 0,2	26,2 $\pm$ 1,3

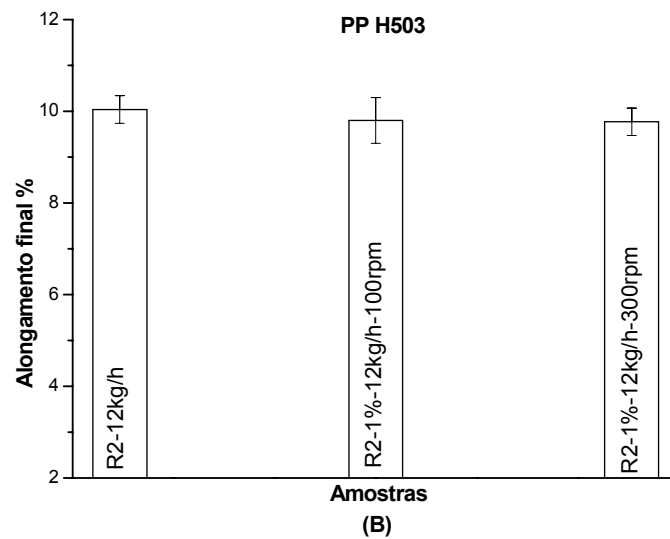
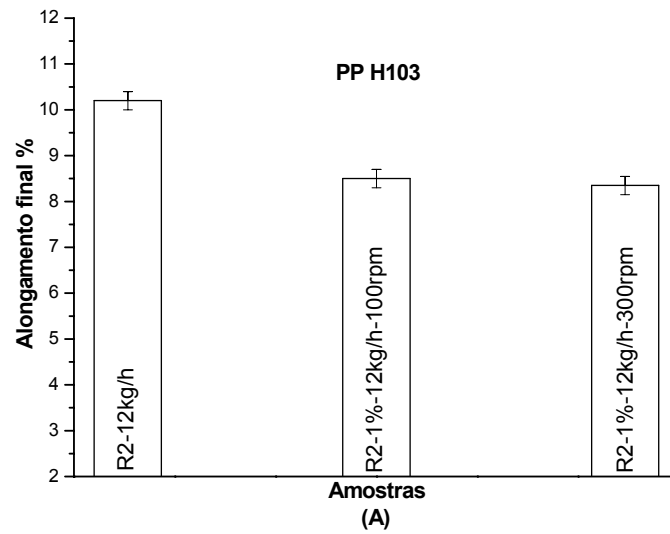
Material PPH503 (HY)	Modulo Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento final $\epsilon$ %	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
R2-12kg/h	1197 $\pm$ 2	31,3 $\pm$ 0,1	10 $\pm$ 0,3	29,4 $\pm$ 0,9
R2-1%-12kg/h-100rpm	1214 $\pm$ 9	32,2 $\pm$ 0,4	9,8 $\pm$ 0,5	32,2 $\pm$ 1,2
R2-1%-12kg/h-300rpm	1252 $\pm$ 4	32,6 $\pm$ 0,4	9,7 $\pm$ 0,3	32,4 $\pm$ 1,7



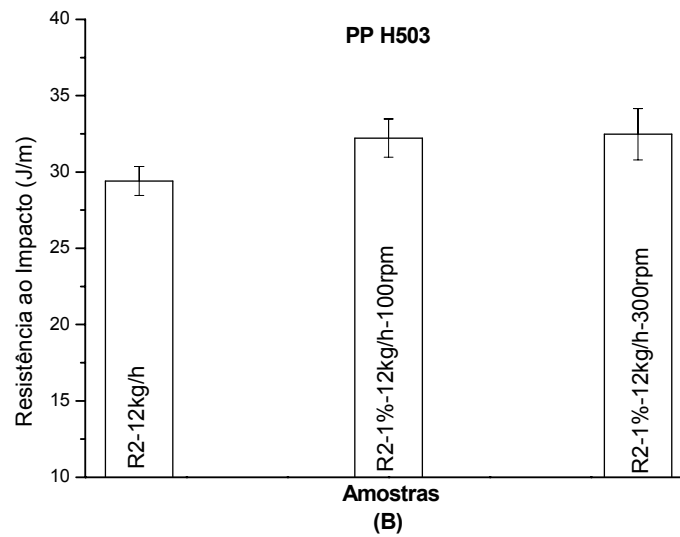
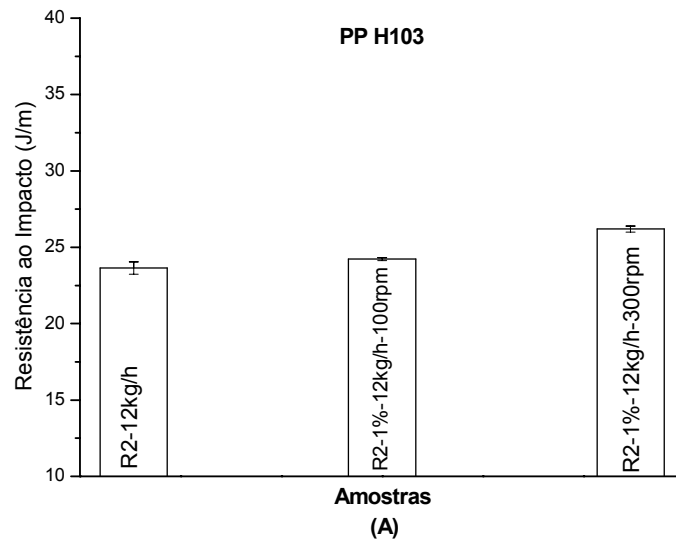
**Figura 4.46** – Módulo de elasticidade dos sistemas PP H103 (a) e PP H503 (b) com 1% argila organofílica HY.



**Figura 4.47** – Resistência a tração dos sistemas PP H103 (a) e PP H503 (b) com 1% de argila organofílica HY.



**Figura 4.48** – Percentagem de alongamento dos sistemas PP H103 (a) e PP H503 (b) com 1% de argila organofílica HY.



**Figura 4.49** – Resistência ao impacto dos sistemas PP H103 (a) e PP H503 (b) com 1% de argila organofílica HY.

#### **4.3.1.4 Ensaio de tração e impacto do PP H503 com Brasgel PA e Cloisite® organofilizada com o tensoativo Imidazolina**

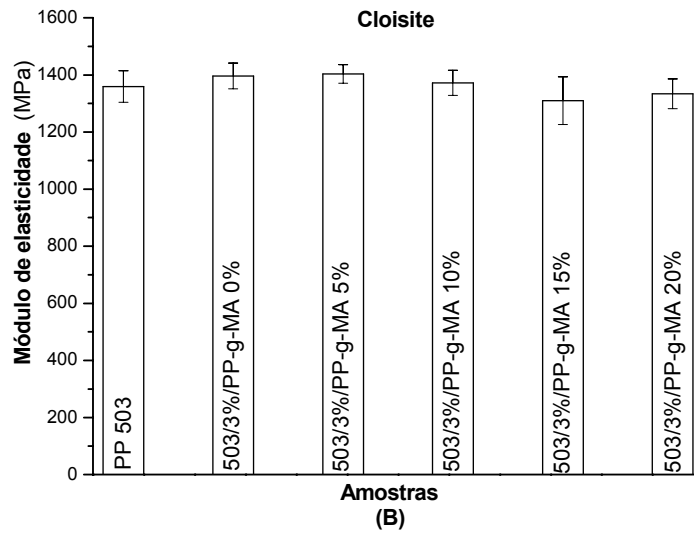
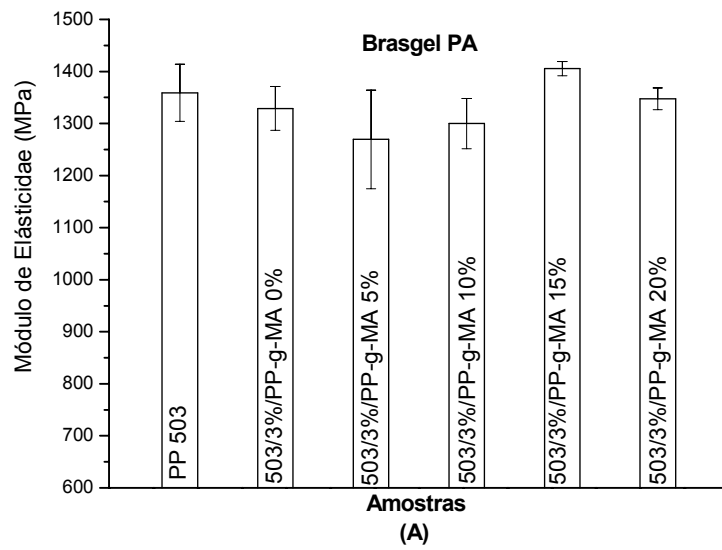
A Tabela 4.20 apresenta os resultados obtidos do módulo de elasticidade, resistência à tração, alongamento final e resistência ao impacto do PP H503 com 3 % de argila organofílica Imidazolina e o agente compatibilizante PP-g-MA . Para melhor visualização, os dados da Tabela 4.20 foram colocados em gráficos e apresentados nas Figuras 4.50 a 4.53. Os resultados obtidos revelam que os sistemas preparados com a argila Brasgel PA não apresentaram mudanças significativas em relação a PP puro, exceto no alongamento final, onde houve um aumento em mais de três vezes no sistema 503/3%/5% e 503/3%/10% (PP/ORG/PP-g-MA). Os sistemas obtidos com a argila Cloisite apresentaram resultados semelhantes aos anteriores, mas com um ganho menor no alongamento final. O acréscimo no alongamento final dos sistemas com argila organofílica provavelmente deve-se ao compatibilizante PP-g-MA. Na literatura sobre nanocompósitos poliméricos, pouquíssimos trabalhos apresentam essa tendência de aumento do alongamento com a presença de argila, exceção para o sistema epoxy/argila, onde os autores (PETER et al., 1999) atribuíram esse comportamento ao efeito dos íons presentes entre as camadas da argila, e efeitos conformacionais do polímero na interface matriz/argila. Porém a explicação para este fenômeno ainda não é conclusiva. RODRIGUES et al., (2007) estudando nanocompósitos de PP/bentonita verificaram que a adição da argila organofílica aos sistemas PP/PP-g-AA e PP/PP-g-MA contribuiu para elevar ainda mais o alongamento, sobressaindo com o melhor resultado o sistema PP/PP-g-AA/ORG onde todos os corpos de prova ensaiados não romperam dentro do limite da máquina. Em geral, os sistemas preparados com o tensoativo Imidazolina não apresentaram mudanças significativas em relação ao tipo de argila utilizada na preparação dos nanocompósitos e, a presença do compatibilizante PP-g-MA alterou significativamente o alongamento final em concentrações de até 10%.

Hong et al., (2008) analisando as propriedades de tração do PP observaram melhoras significativas pela adição da argila organofílica e do PP-g-MA. O módulo dos nanocompósitos foi aumentado com o aumento das

concentrações de ambos os componentes. Uma vez que o módulo é determinado em um nível baixo de tensão, a qualidade de argila dispersa desempenha um papel importante (TON et al., 2005). Observou-se também que a resistência à ruptura foi ligeiramente aumentada com o aumento da concentração de argila. Entretanto, a concentração de PP-g-MA não teve um efeito considerável sobre a resistência à ruptura dos nanocompósitos. A resistência à ruptura diminuiu com o aumento da concentração do PP-g-MA. Eles concluíram ainda que as resistências à ruptura dos sistemas preparados por extrusão são maiores do que as dos obtidos no misturador fechado.

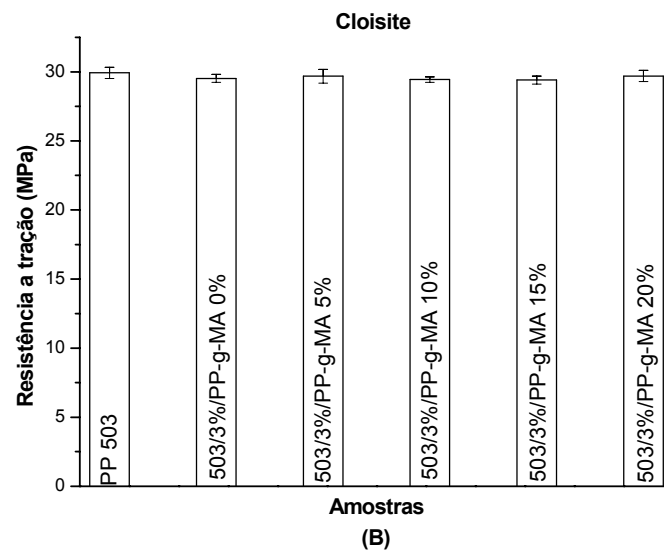
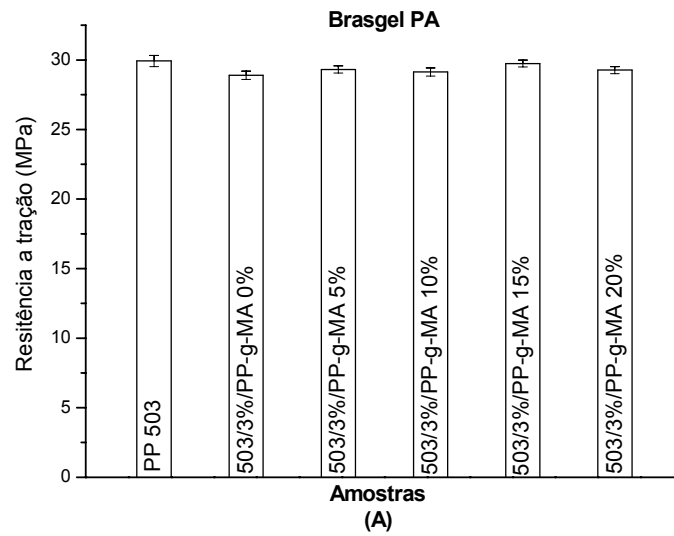
**Tabela 4.20** – Resultados dos ensaios de tração e impacto dos sistemas preparados com argila organofilizada com Imidazolina

<b>Material</b> <b>Brasgel PA</b>	<b>Módulo</b> <b>Elasticidade</b> <b>(MPa)</b>	<b>Resistência à</b> <b>Tração (MPa)</b>	<b>Alongamento</b> <b>final</b> <b>ε %</b>	<b>Resistência ao</b> <b>Impacto Izod</b> <b>(J/m)</b>
<b>503</b>	<b>1359 ± 6</b>	<b>29,9 ± 0,4</b>	<b>47,4 ± 8,6</b>	<b>24,2 ± 1,2</b>
503/3%/0%	1328 ± 4	28,9 ± 0,3	95,2 ± 4,6	25,9 ± 3,9
503/3%/5%	1269 ± 9	29,3 ± 0,2	159 ± 14,0	21,5 ± 2,3
503/3%/10%	1300 ± 5	29,1 ± 0,3	166 ± 7,7	22,2 ± 3,2
503/3%/15%	1405 ± 13	29,7 ± 0,2	21,7 ± 5,3	19,0 ± 2,5
503/3%/20%	1347 ± 2	29,2 ± 0,2	33 ± 3,2	19,3 ± 0,3
<b>Material</b> <b>Cloisite</b>	<b>Módulo</b> <b>Elasticidade</b> <b>(MPa)</b>	<b>Resistência à</b> <b>Tração (MPa)</b>	<b>Alongamento</b> <b>final</b> <b>ε %</b>	<b>Resistência ao</b> <b>Impacto Izod</b> <b>(J/m)</b>
<b>503</b>	<b>1359 ± 5,8</b>	<b>29,9 ± 0,4</b>	<b>47,4 ± 8,6</b>	<b>24,2 ± 1,9</b>
503/3%/0%	1396 ± 4,9	29,5 ± 0,3	57,2 ± 11,6	25,0 ± 2,1
503/3%/5%	1403 ± 3,3	29,7 ± 0,5	45,7 ± 11,6	22,6 ± 0,9
503/3%/10%	1371 ± 4,1	29,4 ± 0,2	49,5 ± 10,9	20,7 ± 2,2
503/3%/15%	1309 ± 8,2	29,4 ± 0,3	44,4 ± 9,5	19,9 ± 1,9
503/3%/20%	1333 ± 5,7	29,7 ± 0,4	49,4 ± 24,4	18,6 ± 1,7

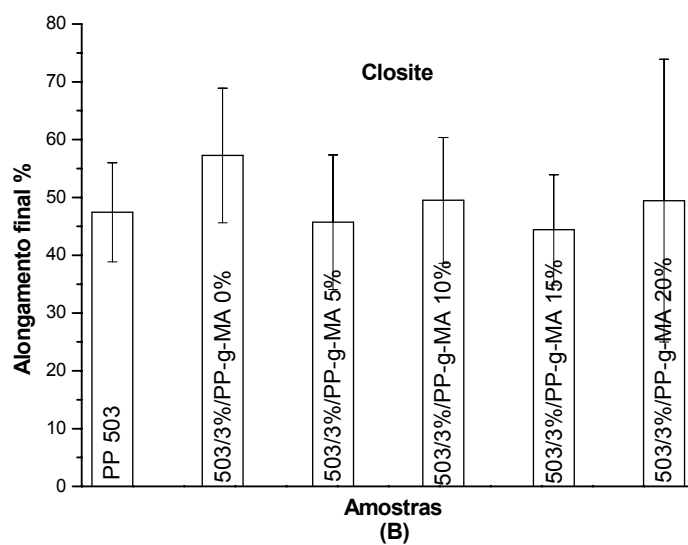
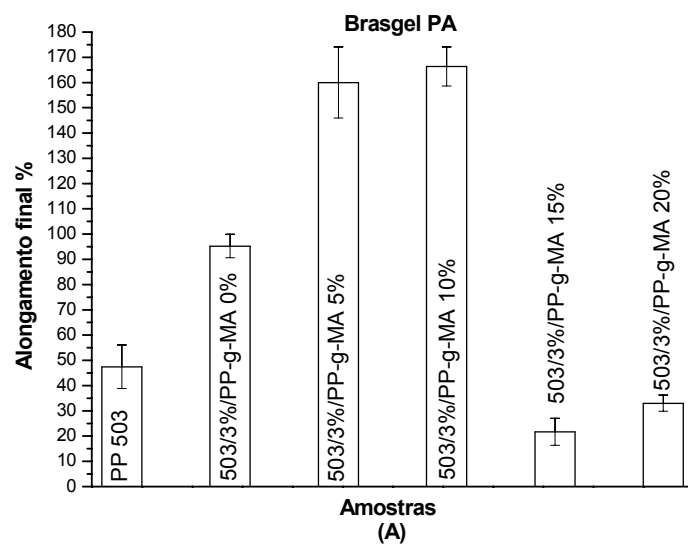


**Figura 4.50** – Modulo de elasticidade dos sistemas PP H503 com 3% argila Brasgel PA (a) e Cloisite com Imidazolina (b).

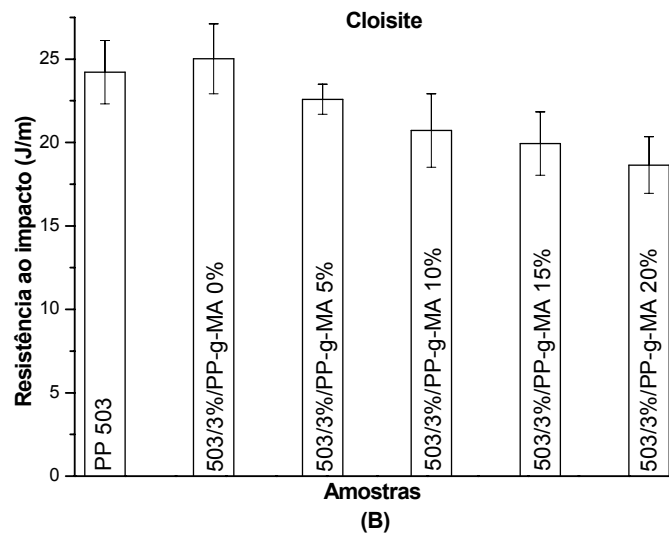
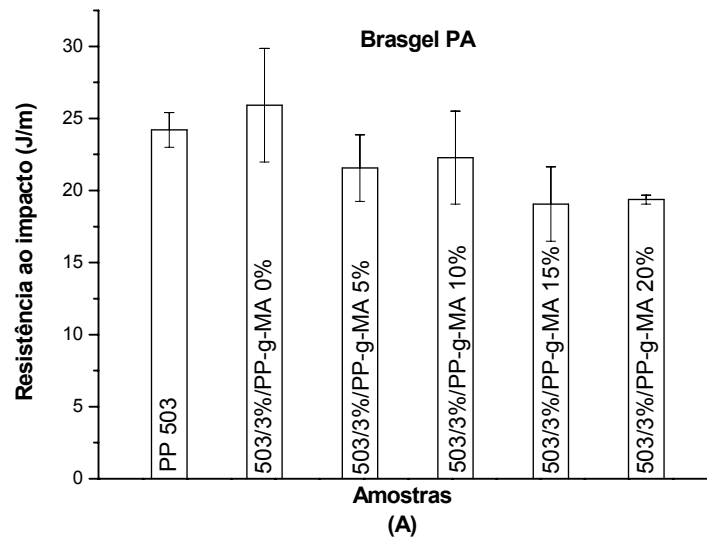




**Figura 4.51** – Resistência à tração dos sistemas PP H503 com 3% argila Brasgel PA (a) e Cloisite com Imidazolina (b).



**Figura 4.52** – Alongamento final dos sistemas PP H503 com 3% argila Brasgel PA (a) e Cloisite com Imidazolina (b).



**Figura 4.53** – Resistência ao impacto dos sistemas PP H503 com 3% argila Brasgel PA (a) e Cloisite com Imidazolina (b).

## 5. Conclusões

Com base nos resultados apresentados em relação à organofilização e estabilidade térmica das argilas organofílicas neste trabalho, conclui-se que:

- a análise de infravermelho mostrou a presença de bandas características dos tensoativos iônicos Praepagen WB e Praepagen HY e do não iônico Imidazolina, indicando a intercalação dos tensoativos no espaço interlamelares das argilas Brasgel PA e Cloisite® Na<sup>+</sup> tornando-as organofílicas;
- a análise de difração de DRX das argilas organofílicas mostrou que a distância interplanar basal  $d_{(001)}$  e o surgimento novos picos foram afetados pelo tipo de argila e tensoativo utilizado;
- as argilas com o tensoativo não iônico apresentou os maiores valores de distância interplanar basal  $d_{(001)}$ ;
- análise termogravimétrica dos tensoativos evidenciou uma estabilidade térmica maior do tensoativo não iônico (Imidazolina);
- a análise termogravimétrica das argilas bentonita (Brasgel PA e Cloisite® Na<sup>+</sup>) organofilizadas com o tensoativo não-iônico (Imidazolina) apresentaram estabilidade térmica semelhantes;

Em relação à formação e propriedades dos nanocompósitos podemos concluir-se que:

- o deslocamento dos picos de DRX dos sistemas polipropileno com argila Brasgel PA ORG WB e Imidazolina para valores de  $2\theta$  menores, indicou a formação de nanocompósitos com estrutura predominante intercalada;
- o deslocamento dos picos de DRX dos sistemas com argila Brasgel PA ORG HY para valores de  $2\theta$  maiores, indicou a não formação de nanocompósitos e sim de um microcompósito;
- as condições de processamento, (tipo de rosca, taxa de alimentação e velocidade) viscosidade da matriz, concentração e tipo de argila

bentonita e concentração de PP-g-MA tiveram pouca influencia na obtenção de nanocompósitos e nas propriedades em geral;

- verificou-se que a argila nacional e importada apresentaram o mesmo comportamento;

A partir do método de organofilização das argilas bentoníticas com tensoativos iônicos e não iônicos e das condições de processamento utilizadas na mistura do polipropileno com as argilas organofílicas, foi possível desenvolver nanocompósitos com uma estrutura mista (aglomerados, tactóides, e partículas esfoliada) com predominância de estrutura intercalada.

## **6. Sugestões para trabalhos futuros**

- Investigar outros tipos de tensoativos não iônicos no desenvolvimento de nanocompósitos e os mecanismos de adsorção na superfície da argila;
- Investigar outros tipos de compatibilizantes reativos com concentrações maiores de grupos funcionais;
- Utilizar outros tipos de argila na preparação de nanocompósitos;
- Avaliar a influência do aumento da concentração de argila nas propriedades mecânicas sob tração e flexão e na propriedade termomecânica (HDT);
- Avaliar o efeito nucleante da argila na matriz de polipropileno;
- Analisar quantitativamente a influência do tempo de residência e cisalhamento na dispersão das argilas;
- Estudar seqüências de mistura em extrusora dupla rosca modular.

## 7. Referencias bibliográficas

ADAIR, R.O.J.; YOSHIDA, I.V.P.; GONÇALVES, C.M. Efeito das condições de processamento nas propriedades de nanocompósitos baseados em polipropileno, Anais do 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros (CD-Rom) – Águas de Lindóia –SP, p. 957-958, 2005.

AKÇAY, M. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of *p*-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution, Journal of Colloid and Interface Science, V.280, p.299–304,2004.

AKÇAY, M. Characterization and adsorption properties of tributylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations, Journal of Colloid and Interface Science, V.296 p.16–21,2006.

ALEXANDRE, M. & DUBOIS, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials - Materials Science and Engineering, V.28, p.1-163, 2000.

ANDRADE, D.L.A.C.S. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão, Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, p 48, 2003.

ARAÚJO E. M.; BARBOSA, R.; MORAIS, C. R. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.;VIEIRA, M. Q. Effects of organoclays on the thermal processing of PE/clay nanocomposites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, V. 90,n.3, p.841–848, 2007.

BARBOSA, R.; Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de

PEAD - Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M. A.; OLIVEIRA D.; MELO, T. J. A.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica*, V.52,324, p264-268, 2006.

BARBOSA, R; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, nº 2, p. 104-112, 2007.

BEALL, G. W.; GOSS, M.; Self-assembly of organic molecules on montmorillonite, *Applied Clay Science*, V.27, p.179-186, 2004.

BEYER, G. Plastics, Nanocomposites: A new class of flame retardants for polymers, *Plastics, Additives and Compounding*, V. 4, n.10, p. 22-28, 2002.

BERGAYA, F; LAGALY,G.; Surface modification of clay minerals, *Applied Clay Science*, V.19, p.1-3, 2001.

BETTINI, S, H, P.; Effect of processing conditions on thermal behavior and mechanical properties of polypropylene-clay nanocomposites, *The polymer Processing Society 23<sup>0</sup> anual Meeting*, Salvador, BA, 2007;

BOYDE, S.A.; MORTLAND, M.M.; CHIOU, C.T. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-esmevite, *Soil Science Society. American Journal*, V.54, 652-657, 1998.

BORS, J; DULTZ, S ; RIEBE, B, Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides I. Adsorption of ionic fission products, *Applied Clay Science*, n.16, p.1–13, 2000.



BRITO, G. F.; OLIVEIRA, A.; ARAÚJO, E. M.; MELO T. J. A.; RENATA BARBOSA; ITO, E. N. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MANas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade, *Polímeros*, v.18, n.2, P.170-177, 2008.

BUREAU, M.N.; TON-THAT, M.T.; SARAZIN, F.P., Essential work of fracture and failure mechanisms of polypropylene-clay nanocomposites, *Engineering Fracture Mechanics*. V. 73, n.16, p.2360. 2006.

CAI, Y.; WEI, Q.; HUANG, F.; LIN, S.; CHEN, F.; GAO, W. Thermal stability, latent heat and flame retardant properties of the thermal energy storage phase change materials based on paraffin/high density polyethylene composites, *Renewable Energy*, 2009.

CAMPOS, L. F. A.; Composições de argilas bentonitas para utilização em fluidos de poços de petróleo, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, 2007.

CASTEL, C. DAL.; BIANCHI, O.; OVIEDO, M.A.S.; LIBERMAN, S.A.; MAULER, R.S.; OLIVEIRA, R.V.B. The influence of interfacial agents on the morphology and viscoelasticity of PP/MMT nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, C. 29, p.602–606, 2009.

CHAO, D.; DEMIN, J.; HUI, H.; BAOCHUN, G.; HAOQUN, H. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene, *Polymer Testing*, V.24, p. 94-100, 2005.

CHIGWADA, G & WILKIE, C. A.; Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics, *Polymer Degradation and Stability*, V.80, p.551–557, 2003.

CHINELLATO, A.C.; VIDOTTI, S.E.; HUG-H.; PESSAN. L.A. Compatibilizing effect of maleated and acrylic acid modified polypropylene on the properties and

morphology of polypropylene/organoclay nanocomposite, Américas Regional Meeting Proceedings, 2004

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A.D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review, European Polymer Journal, V. 45, p.967–984, 2009.

CHOW, W.S.; BAKAR, A; ABU.; MOHD ISHAK, Z.A.; KARGER-KOCSIS, J, Effect of maleic anhydride-grafted polypropylene on the mechanical and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposite. European Polymer Journal, V.41, p.687-698, 2005.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. ARGILAS ESPECIAIS: ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADAS – UMA REVISÃO, Química Nova, V. 30, N. 5, p.1282-1294, 2007

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Bentonita Sumário Mineral Brasileiro, 2007.

DEENADAYALAN, E.;VIDHATE, S.; LELE, A., Nanocomposites of polypropylene impact copolymer and organoclays: role of compatibilizers, Polymer. Int. V.55 n.11, p. 1270, 2006.

DÍAZ, V.F.R.; SOUSA, S. P.; SOUSA, S. H.; A importância das argilas industriais Brasileiras, Química industrial, V.42, p.33-37, 1992.

DÍAZ, V.F.R.; Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectitas organofílicas, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da escola Politécnica da Universidade de são Paulo, 1994.

DÍAZ, V.F.R. Obtenção de Argilas Organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio Arquard 2ht-75, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis –SC, 43201-43213, 1999.

DIAGNE,M.; GUE`YE,M.; VIDAL, L.; TIDJANI, A., Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay. *Polymer Degradation and Stability*, v.89. p. 418-426, 2005.

DING,Z.; XI, Y.;HE, H.; FROST, R. L.; Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.277, p.116–120,2004.

DO, H. K.; PAULA D. F.; WILLIAM, R. R.; PAUL, D.R; Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio, *Polymer*, V.48, p. 5308-5323, 2007.

DO, H. K.; PAULA D. F.; WILLIAM, R. R.; PAUL, D.R.; Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part II: Thermal expansion behavior, *Polymer*, V.49 p.2492–2506, 2008.

DOG, Y.; BHATTACHARYYA, D.; Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Composites*, n 39, p. 1177 – 1191, 2008.

DU, X.S. A.; XIAO, M. B. MENG; Y.Z. B ,C.; HUNG, T.F.C.; RAJULU A.V. D.; TJONG, S.C.; Synthesis of poly(arylene disul.de)-vermiculite nanocomposites via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers, *European Polymer Journal*, n.39 p.1735–1739,2003.

ESTEVEES, A. C. C., TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS, *Química. Nova*, V. 27, n. 5, p.798-806, 2004.

FARIAS, I. L., Desenvolvimento de nanocompósitos Polietileno Tereftalato/bentonita, *Dissertação (Mestrado) dentro do programa de Ciência e*

Engenharia de Materiais – PPG-CEMat – Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2006

FERREIRA, H. C. ; ARAÚJO, Edcleide Maria de ; MÉLO, Tomás J A ; SANTANA, Lisiane Navarro de Lima ; NEVES, Gelmires de Araújo ; LIRA, Hélio de Lucena ; CARVALHO, Laura Hecker ; A´VILA JÚNIOR, Mauri M ; PONTES, Mariana K G ; ARAÚJO, I S. The Influence of Organo-bentonite Clay on the Processing and Mechanical Properties of Nylon 6 and Polystyrene Composites, Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Tech, Inglaterra, v. 112, p. 175-178, 2004.

FERREIRA, H.S., Obtenção e argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração. Dissertação (Mestrado) dentro do programa de Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEMat – Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2005.

FERREIRA, H. S. ; Martins, A. B. ; COSSIELLO, R. F. ; MELO, T. J. A. ; NEVES, G. A. ; FERREIRA, H. C. . Estudo da incorporação de tensoativos não-iônicos em argilas bentoníticas para obtenção de argilas organofílicas, Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008, Florianopolis. 52 Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008.

FERREIRA, H.S, Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos. Tese dentro do programa de pós graduação em Engenharia de processos – Universidade Federal de Campina, 2009.

FOGG, D. E.; RADZILOWSKI, L. H.; DABBOUSI, B. O.; SCHROCK, R. R.; THOMAS, E. L.; BAWENDI, M. G. Fabrication of Quantum Dot-Polymer Composites: Semiconductor Nanoclusters in Dual-Function Polymer Matrices with Electron-Transporting and Cluster-Passivating Properties, Macromolecules, V.30, p.8433-8439, 1997

FURLAN, G.GL.; MAULER, R. S.; SANTOS, K. S.; CASTEL, C. D.; FERREIRA, C. I.; LIBERMAN, S.A.; OVIEDO, M. A. S.; Effect of Processing Conditions on the PP Nanocomposites, The polymer Processing Society 23<sup>0</sup> anual Meeting – Salvador –BA, 2007;

GILMAR, J. W., Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (Clay) nanocomposite, Applied Clay Science, V.15, p.31-49, 1999.

GILMAN, J. W.; JACKSON, C. L.; MORGAN, A. B; HARRIS, R.; Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, Chemistry Materials, V.12, p.1866-1873,2000.

GRIMSHAW, R.W., The Chemistry and Physics of Clays, 4<sup>o</sup> Ed, ThechBooks, 1971;

HEDAYATI, A.; AREFAZAR, A. Multi-scale analysis of polypropylene based Organoclay containing composites, Part 1: Morphology, Polymer Testing, V.28, p.128–138, 2009.

HONG, C.K.; KIM, M.J.; OH, S.H.; LEE, Y.S.; NAH C. Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V. 14, n. 2, p. 236-242, 2008.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E., Polymer matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview, J. Composites Materials. V.40, n. 17, p. 1511, 2006.

HWANG, S.; HSU, P. P.; YEH, J.; YANG, J.; CHANG, K.; LAI, Y.; Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites, International Communications in Heat and Mass Transfer, v. 36, p.471–479, 2009.

JOSÉ, C.L.V.; DÍAZ.; BUCHELER, P.P., Sinterização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, maio, 2002.

JOY, K.; MISHRA, HWANG, K. J.; CHANG, S. H. Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer, Polymer, V.42, p. 1995-2002, 2005.

KLAPYTA, Z.;FUJITA, T.; IYI, N.; Adsorption of dodecyl- and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas. Applied Clay Science, V.19, p.5-10, 2001.

KAEMPFER, D.;THOMANN, R.; MULHAUPT, R. Melt compounding of syndiotatic polypropylene nanocomposite containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles”. Polymer; V.43 p.2909-2916, 2002

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M.; The intercalation of h-carotene into the organophilic interlayer space of alkyldimethylammonium-montmorillonites. Applied Clay Science, V.22, p.137-144, 2002.

KIM, D. H.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R.; PAUL, D.R. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part II:Thermal expansion behavior, Polymer, V.49, p.2492–2506, 2008.

KORNMAN, X., Synthesis and characterization of thermo set-clay nanocomposite, Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KOZAK, M & DOMKA, L., Adsorption of quaternary ammonium salts on montmorillonite. Journal of physical and chemistry of solids, V.65, p.441-445, 2004.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization – Trends and Future Perspectives, Progress in Polymer Science, 2009 – no prelo.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. Applied Clay Science, V.15, p. 11-29, 1999.

LEE, E.C.; MIELEWSKI, D.F.; BAIRD, R.J. Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication, Polymer Engineering and Science, V. 44. p. 1773-1782, 2004.

LEE J.Y.; LEE, H.K.; Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. Materials Chemistry and Physics, V.85, p.410–415, 2004.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M.; Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. Cerâmica, V.54, p.303-308, 2008.

LERTWINMOLNUN, W.; VERGNES, B.; Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. Polymer, n 46, p. 3462 – 3471, 2005.

LERTWINMOLNUN, W.; VERGNES, B.; Influence of Screw Profile and Extrusion Conditions on the Structure of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. The polymer Processing Society 23<sup>0</sup> anual Meeting – Salvador –BA, 2007;

LIMIN, Q.; HELMUT, C.; MARKUS, A.; Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers. Nano letters, V. 1, n. 2, p.61-65, 2001.

LONKAR, S. P.; MORLAT-THERIAS, S.; CAPERAA, N.; LEROUX, F.J.; GARDETTE, L.; SINGH, R.P. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites, *Polymer*, V.xxx, p1-11, 2009.

LOPEZ, D.G.; PICAZO, O.; MERINO, J.C; PASTOR, J.M. Polypropylene-clay nanocompósitos: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, n. 39, p. 945-950, 2003.

LUYT, A.S.; DRAMICANIN, M.D.; ANTIC, Z.; DJOKOVIC, V. Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler, *Polymer Testing*, 2009 – no prelo

MANZI-NSHUTI, C.; HOSSENLOPP, J. M.; WILKIE, C. A. Comparative study on the flammability of polyethylene modified with commercial fire retardants and a zinc aluminum oleate layered double hydroxid, *Polymer Degradation and Stability*, 2009 – no prelo.

MARKARIAN, J.; Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. *Plastics Additives & Compounding*, V.7, n.6, p.18-21, 2005.

MENEZES, R. R.; AVILA, M. M.; SANTANA, L. N.; NEVES, A.G.; FERREIRA, H. C.; Comportamento de Expansão de argilas Bentonitas Organofílicas do Estado da Paraíba, *Cerâmica*, V.54,330, p152-159, 2008.

MESSERSMITH, P. B & GIANNELIS, E.P., Synthesis and barrier properties of poly ( $\epsilon$  – caprolactone ) – layered silicate nanocomposite. *Journal Applied of Polymer. Science Part A*, V.33, p.1047-1057, 1995.

MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V.14, p. 535–563, 2008.



MODESTI, M.; LORENZETTI A.; BON, D.;BESCO S.; Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, V. 91, p.672-680, 2006.

MORAIS, P. C.; AZEVEDO, R. B.; RABELO, D.; LIMA, E. C. D. Synthesis of Magnetite Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template: A Model System for Mass-Loading Control, *Chemistry Materials*. V.15, n.13, p.2485-2487, 2003.

NOVAK, B., Hybrid nanocomposite materials – Between inorganic glasses and organic polymers. *Advanced Materials*,V.5,p.422-432, 1993.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T, R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; Avaliação de argilas bentonitas nacionais e importadas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. *Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 3 a 7 de junho, Salvador, BA

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica*, V.54, n.330, p.213-226 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D.; A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, V.33, p.1119–1198, 2008.

PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; BARBOSA, R.; ITO, N.E.; ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A. Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: Efeito do Peso Molecular da Matriz na Estrutura e Propriedades Mecânicas e Termomecânicas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 4, p. 341-347, 2008.

PARK, J. H.; LEEA, H. M.; CHOIA, H. KIMB, J.; H. K.; KANGB,W. G.; Intercalated polypropylene/clay nanocomposites and its physical characteristics, Journal of Physics and Chemistry of Solids, V.69 p.1375–1378, 2008.

PETER, C. L.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Applied Clay Science, n.15, p. 11–29, 1999.

PELEGRINI, T.; KOHMANN, M. T.; MAULER, S.R.; BARBOSA, V,R.; LIBERMAN, A,S.; SIMANKE, G,A. Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno” Anais do 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros (CD-Rom) – Águas de Lindóia –SP, p.898-899, 2005.

PEREIRA, C.M.C.; HERRERO,M.; LABAJOS, F.M.; MARQUES A.T.; RIVES, V. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocompósitos based on layered double hydroxides. Polymer Degradation and Stability, no Prelo.

PYUN, J.; MATYJASZEWSKI, K.; Synthesis of Nanocomposites organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/“Living” Radical Polymerization. Chemical Materials, V.13, n.13, p.3436-3448, 2001.

TON, M.T.; PERRIN, S. F.; COLE, K.C.; BUREAU, M.N.; DENAULT ,J., Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites, Polymer, V. 46, n.25, p.11624-11634, 2005.

RAMOS FILHO, F. G.; Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica - Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2004.

RAY, S. S. & OKAMOTO, M., Polymer/Layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing., Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641, 2003.

RATINAC, R. K.; GILBERT, R. G.; YE, L.; JONES, A. S.; RINGER, S.; The effects of processing and organoclay properties on the structure of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites, *Polymer*, V. 47, p.6337-6331, 2006.

RODRIGUES, A. W. B.; Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizantes no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno - Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A. MELO, T. J. A. Development of polypropylene/brazilian bentonite clay nanocomposites: I treatment of clay and the influence of the compatibilizers on the mechanical properties. *Polímeros*, V.17 n.3 , 2007.

RODRIGUES, A. W. B.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Effect of the Processing Conditions and Clay Type on the Morphology and Mechanical Properties Polypropylene / Brazilian Organoclay Nanocomposites. The Polymer Processing Society Regional Meeting – Charleston –SC, 2008.

ROHLMANN, C. O.; HORST, M. F.; QUINZANI, L. M.; FAILLA, M. D.; Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*, V.44 p.2749–2760, 2008.

SAMINATHAN, K.; SELVAKUMAR, P.; BHATNAGAR, N. Fracture studies of polypropylene/nanoclay composite. Part I: Effect of loading rates on essential work of fracture, *Polymer Testing*, V. 27, p. 296–307, 2008.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A; MELO, M. A. F.;SOBRINHO, E. V.; Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica* n.48, v.308, p.178, (2002).

SANTOS, K. S.; MAULER, S. R.; FERREIRA, I. C. I.; DAL CASTEL, S.A.; LIBERMAM, S.A.; OVIEDO, M.A.S.

SABINE,S., LECHENER, F. Processo aproveita equipamentos convencionais na formulação de nanocompósitos. Plástico Industrial,Out, p.104-115. 2004.

SAUJANYA, C. & RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behavior of PP/nanoparticulate composite. Polymer, n.2, p. 6723-6731. 2001.

SCHOTTNER, C.; Reviews - Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, Chemical Materials, V. 13, n.10, p.3422-3435, 2001.

SHARMA, S.K.; NEMA A. K.; NAYAK S.K.; Surface Modified Clay/Polypropylene (PP) Nanocomposites: Effect on Physicomechanical, Thermal and morphological Properties. Polymer Degradation and Stability , (2008), doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.09.004

SHARMA, S.K.; NAYAK, S.K. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties, Polymer Degradation and Stability, V. 94, p.132–138, 2009.

SHEN, Z.; SIMON,G.P.; CHENG, Y.B. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposite. Polymer, V.43, p. 4251-426, 2002.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J., Interfacial effects on the reinforcement properties of polymerorganoclay nanocomposite. Chemistry of Material, V.8 , 1584-1587, 1996.

SHIA, D.; HUI, C.Y.; BURNSIDE, S.D.; GIANNELIS, E. P., An interface model for the prediction of young's Modulus of Layered Silicate-elastomer nanocomposite. Polymer Compound, V.19, p.608-617, 1998.

SILVA, P.L.; BARBOSA, V.R. LIBERMANN,S; MAULER, S. R. Nanocompósitos de copolímero heterofásico de polipropileno - Anais do 8<sup>o</sup>

Congresso Brasileiro de Polímeros (CD-Rom) – Águas de Lindóia –SP, p. 615-616, 2005.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C.; Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2 p.26-35, 2008.

SOUSA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo – SP, v. 1, 1989.

SOUSA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo – SP, v. 3, 1992.

SOUZA, M. A. Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil (2006).

TANG, Y.; LEWIN, M. Maleated polypropylene OMMT nanocomposite: Annealing, structural changes, exfoliated and migration. Polymer Degradation, n.92, p.53 -60, 2007.

TIDJANI, A.; WALD, O.; POHL, M. HENTSCHEI, M. P.;SCHARTEL, B. Polymer – graft-maleic anhydrid nanocomposite: I- characterization and thermal stability of nanocomposite produced under nitrogen and air. Polymer Degradation and Stability, n. 82. p. 133-140 (2003).

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER,E. J.; GIANNELIS,E. P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. Macromolecules, V.28, p.8080-8085,1995.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER,E. J.; GIANNELIS,E. P.; Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites. Chemistry Materials, V.8, p.2628-2635,1996.

VAIA, R. A & WAGNER, H. D.; Framework for Nanocomposites, Materials Today, V. 7, n.11,p. 32-37, 2004.

VERMOGEN, A.; MASENELLI-VARLOT, K.; SEGUELA, R.; Evaluation of the Structure and Dispersion in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. Macromolecules, V.38, p.9661-9669, 2005.

WAGNER, A. L.; COOPER, S.; RIEDLINGER, M.; Nanotubes in halloysite clay may provide increased strength and new capabilities for consumer product, packaging, medical, and other applications. INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY, V. 1, N. 3, 2005.

WANG, Y.; CHEN, F.B.; LI, C.Y.; WU, K.C., Melt processing of polypropylene/clay modified with maleated polypropylene compatibilizes. Composites: Part B, V.35, p.111-124, 2004

USUKI, A.; KOIWAI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KARAUCHI T, KAMIGAITO, O., Interaction of nylon 6- clay surface and mechanical properties of nylon 6 – clay hybrid. Journal of Applied Polymer Science, V.55, p.119-123, 1995.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L.; Structure of organoclay—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. Journal of Colloid and Interface Science, V. 277, p.116–120,2004.

XIE, W.; GAOA, Z.; LIUA K.; PANA W. P.; VAIA R.; HUNTERC, D., SINGHD, A.; Thermal Characterization of Organically Modified Montmorillonite. Thermochemica, Acta, 367-368, 339-350, 2001.

XU, W.; LIANG, G.; ZHAI, H.; TANG, S.; HANG, G.; PAN, E. Preparation and Crystallization Behavior of PP/pp-g-MAH/Org-MMT Nanocomposites. European Polymer Journal, V.39, 1467-1474, 2003.

YOON, J. T.; JO, W. H.; LEE, M. S.; KO, M. B.; Effects of comonomers and shear on the melt intercalation of styrenics/clay nanocomposites. *Polymer*, V.42, p.329–336, 2001.

ZBIK, M.; SMART, R.ST.C.; Dispersion of kaolinite and talc in aqueous solution: nano-morphology and nano-bubble entrapment. *Minerals Engineering*, V.15, p.277–286, 2002.

ZHAO, L.; LI, J.; GUO, S.; DU, QIN. Ultrasonic Oscillations Includ Morphology and Property Development of Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, n. 47, p. 2460 – 2469, 2006.

ZHU, J.; UH, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A.; Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability. *Chemistry Materials*, V.13, n.12, p.4649-4654, 2001.